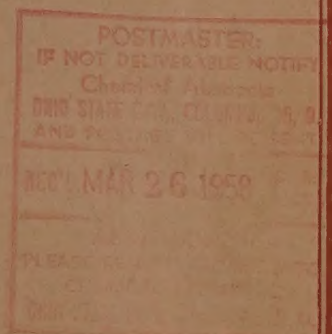


131
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No.
12

ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • 1957

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (главный редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. главного редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *А. Н. ЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН*
(ответственный секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 21/XII 1957 г. Т-10600 Формат бумаги $70 \times 108 \frac{1}{16}$. Бум. л. $3 \frac{1}{2}$
Печ. л. 9,59 Уч.-изд. л. 12,6 Тираж 3700 экз. Заказ 2187

2-я типография Издательства Академии наук СССР Москва, Шубинский пер., 10

И. В. ТАНАНАЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИИ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР
31 октября 1957 г.*

В последние годы изучению редких и рассеянных элементов и их соединений уделяется повышенное внимание, что объясняется сильно возросшим значением их в технике. Это привело к резкому усилению исследовательских работ, посвященных изучению свойств редких элементов и получению новых их соединений. Поэтому понятен интерес к имеющимся отдельным результатам работ в области химии редких элементов и стремление к обобщениям, которые здесь возможны в настоящее время. Ниже сообщаются относящиеся к химии редких элементов некоторые новые данные, которые представляют известное теоретическое значение и могут быть использованы на практике при разработке новых приемов извлечения редких элементов из природного сырья и получения их в чистом состоянии, методов их аналитического определения и т. д. Существенно отметить, что эти данные получены, как правило, при широком использовании методики физико-химического анализа, однако в форме и применительно к процессам, которые не являются традиционными, в связи с чем требовалось разрабатывать саму методику работы. Это касается, в частности, методов растворимости и спектрофотометрии. Применительно к изучению гетерогенных систем был предложен новый метод — измерение кажущегося объема осадков.

Одно из требований, которое предъявлялось к изучению систем, это параллельное их изучение различными методами. Таким образом, где это оказалось возможным, системы изучались методами: растворимости, электропроводности, спектрофотометрии, измерения электродвижущих сил и измерения объема осадков. Такой «комплексный» подход к исследованию систем позволял получать наиболее обстоятельную характеристику отдельных процессов, индивидуальных соединений и т. д., в связи с чем полученные данные приобретали наибольшую достоверность. Описанный подход к изучению химических реакций разрабатывался в течение ряда лет в лаборатории химии и анализа редких элементов Института общей и неорганической химии АН СССР и являлся принятым в этой лаборатории.

Одним из актуальных вопросов является разработка новых реакций открытия, определения и разделения редких щелочных металлов — лития, рубидия и цезия.

Как показал многолетний опыт изучения состава и свойств ферроцианидов различных металлов, почти все они образуют практически нерастворимые смешанные ферроцианиды с щелочными металлами. В табл. 1 приведен состав смешанных ферроцианидов «тяжелых» (Э) и щелочных металлов и одновалентного талия (М). В таблице приведены только те данные, которые получены при физико-химическом анализе систем, в которых образуются перечисленные в ней смешанные ферроцианиды; данные, полученные другими исследователями препаративным путем, не приводятся, как менее достоверные. Как видно, класс нерастворимых смешанных ферроцианидов очень обширен при большом разнообразии

Таблица 1

Типы смешанных ферроцианидов

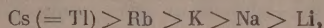
М и Э — щелочной и «тяжелый» металлы; R = [Fe(CN)₆]

Э	Смешанный ферроцианид	М	Э	Смешанный ферроцианид	М
Li	M ₃ ЭR	Cs	Cu	M ₂ Э ₃ R ₂	K
Ag	MЭ ₃ R	K, Rb, Cs, Tl		M ₄ Э ₄ R ₃	Rb
	M ₂ Э ₂ R	Rb, Cs, Tl		M ₂ ЭR	Cs
	M ₃ ЭR	Cs, Tl	Mn	M ₂ ЭR	Na, K
Mg	M ₄ Э ₄ R ₃	Cs	Zn	M ₂ Э ₃ R ₂	K
	M ₁₀ Э ₇ R ₆	Tl	Cd	M ₁₆ Э ₁₀ R ₉	K
	M ₁₂ Э ₈ R ₇	Rb, Cs	Co	M ₄ Э ₂₀ R ₁₁	Na
	M ₂ ЭR	Rb, Cs, Tl		M ₄ Э ₁₀ R ₆	K
Ca	M ₂ ЭR	K, Rb, Cs, Tl		M ₂ Э ₃ R ₂	Cs
Sr	M ₂ ЭR	Cs		M ₁₂ Э ₈ R ₇	K
Y	M ₄ Э ₈ R ₇	K		M ₂ ЭR	Cs
	MЭR	Rb, Cs	Ni	M ₂ Э ₃ R ₂	Na, Tl
La	MЭR	Li, Na, K, Rb, Cs, Tl		M ₄ Э ₄ R ₃	K, Tl
Ce	M ₄ Э ₈ R ₇	Na	Fe	MЭR	K, Rb, Cs
	MЭR	K, Rb, Cs, Tl		M ₆ Э ₂ R ₃	K, Rb, Cs
Pr, Nd	MЭR	Na, K, Rb, Cs		M ₅ ЭR ₂	K
Sm	MЭR	Na, K, Rb, Cs		M ₁₄ Э ₂ R ₅	Rb
Ga	MЭR	Na, K		M ₃ ЭR ₃	Cs
In	MЭR	K, Rb, Cs	UO ₂	M ₂ Э ₃ R ₂	K, Rb, Cs, Tl
	M ₇ Э ₃ R ₄	Cs		M ₄ Э ₄ R ₃	K, Rb, Cs, Tl

их состава. Этим представляется возможность большого выбора реагентов нащелочные металлы.

Следует отметить, что ферроцианид далеко не всякого тяжелого металла может служить специфическим реагентом на данный щелочной металл, точно так же, как и не во всех системах можно создавать условия, при которых будет обеспечиваться желаемая избирательность осаждения. Однако, исходя из того, что для любой данной ферроцианидной системы со-

блюдается следующий порядок внедрения в осадок щелочных металлов:



можно реализовать, в известной степени, дробное осаждение щелочного металла. Смешанные ферроцианиды фигурируют при этом как своеобразные ионообменники, в связи с чем сама методика разделения щелочных металлов, в этом случае, может быть построена на принципе колоночной хроматографии. Так, например, сравнительно легко осуществляется осаждение цезия и рубидия в присутствии больших количеств калия с использованием ферроцианидов многих не щелочных металлов, в том числе магния, кальция, кобальта, никеля и ряда других. При помощи ферроцианида стронция могут быть в значительной степени разделены цезий и рубидий. Количественное определение калия в присутствии натрия и лития легко осуществляется при помощи системы из ионов Cd^{2+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Однако до настоящего времени еще не решен практически вопрос об условиях, необходимых для количественного осаждения лития в форме смешанного ферроцианида. Как видно из табл. 1, система из ионов La^{3+} и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ является единственным средством для осаждения лития; с остальными металлами литий не образует нерастворимых смешанных ферроцианидов, если не говорить о сравнительно мало устойчивых смешанных ферроцианидах лития с медью и никелем, осаждающихся при избытке $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, и для количественного осаждения лития, естественно, пока интереса не представляющих. Тем не менее не будет преувеличением сказать, что дальнейшее изучение смешанных ферроцианидов позволит осуществить удобное разделение всех щелочных металлов, в том числе и лития. В пользу применения ферроцианидов с этой целью говорит то обстоятельство, что смешанные ферроцианиды, как правило, крайне мало растворимы. Так, например, не составляет особого труда практически количественно осадить 0,0002 г рубидия (или в 100 раз меньшее количество цезия) из 1000 мл раствора.

Известное значение должны приобрести фтористые соединения лития, рубидия и цезия, в частности, при решении вопроса о наиболее удобных способах получения особо чистого жидкого фтористого водорода и фтора. Так, сравнение используемого для получения жидкого HF кислого фторида калия с впервые выделенными нами высокими кислотами фторидами натрия ($\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$, $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ и $\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$) и $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ показывает на значительное преимущество последних, в особенности $\text{LiF} \cdot \text{HF}$. Здесь дело не только в более легкой отдаче HF, которая для $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ происходит уже при комнатной температуре, и в более удобной форме легко сыпучего остатка от отгонки HF, но также и в очень малой растворимости $\text{LiF} \cdot \text{HF}$. Это позволяет, например, воздействием на практически нерастворимый LiF при помощи 40%-ного раствора HF получить также очень мало растворимый $\text{LiF} \cdot \text{HF}$, из которого HF можно отогнать при низкой температуре. В связи с этим представляется значительно легче подобрать материал для необходимой аппаратуры. Следует добавить, что обычная примесь кремния, обычно попадающая в форме мало растворимых $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, при указанном применении $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ не имеет места вследствие очень высокой растворимости $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$.

Исходя из различной упругости диссоциации $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ и $\text{LiF} \cdot \text{HF}$, нами предложен метод определения малых количеств натрия в металлическом литии (после нагревания смеси обеих названных солей при 100° остаток состоит из LiF и $\text{NaF} \cdot \text{HF}$, который может быть оттитрован щелочью). Используя высокую растворимость $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ и практически полную нерастворимость $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ в 60—70%-ном растворе спирта, оказалось возможным отдельно определить литий и натрий в смеси с применением в качестве титрующего агента щелочь.

Как известно, кислые фториды рубидия и цезия отличаются очень низ-

кой температурой плавления, а именно, $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$ плавится при $51,7^\circ$, а $\text{CsF} \cdot 2\text{HF}$ при 19° . Это обстоятельство могло бы быть использовано с определенным экономическим эффектом при электролитическом получении фтора. При наличии возможности в нашей стране получать большие количества рубидия этот вопрос должен привлечь внимание.

В последние годы повысился интерес к получению безводного LiG , являющегося хорошим материалом для сцинтилляционных счетчиков. Получение этого препарата, удовлетворяющего требованиям, оказалось далеко не простым делом. Метод вакуумной возгонки LiG позволил пригласить его свободным даже от следов влаги.

В последние годы публикуется много работ по химии редкоземельных металлов, что свидетельствует, по-видимому, о резком изменении положения дела с их производством, в частности в индивидуально-чистом состоянии. Подавляющее большинство исследований в этой области посвящено изысканию реагентов, облегчающих хроматографическое разделение редкоземельных металлов, и снятию соответствующих показателей эффективности этого процесса. Меньше внимания уделяется синтезу новых соединений редкоземельных металлов и изучению закономерностей их строения и проявления реакционной способности. Однако систематические работы в этом направлении очень нужны, так как, помимо теоретических сведений, которые обогатят наши знания в этой области, пока еще страдающей недостатком фактического материала, могут выявиться новые, ранее не использованные возможности разделения редкоземельных металлов на основе, например, целесообразно подобранных реакций фракционирования осаднения.

Как показывает опыт, химические различия в свойствах индивидуальных редкоземельных металлов более значительны, чем представляется с первого взгляда. В качестве примера можно привести данные по составу ферроцианидов редкоземельных металлов. Как известно из старых литературных данных, при осаждении при помощи $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ все редкоземельные металлы образуют осадки общего состава $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Однако при осаждении ферроцианидами других щелочных металлов картина может измениться. В табл. 2 приведены составы смешанных ферроцианидов некоторых редкоземельных металлов, выпадающих при осаждении их солей при помощи M_4R ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$; $\text{R} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Из этих данных следует, что преобладающей формой смешанного ферроцианида является M_3R . Здесь можно только говорить об однозначном направленном уменьшении растворимости смешанных ферроцианидов по мере увеличения атомного веса щелочного металла и одновременно, в ряду $\text{Ce} - \text{Sm}$, увеличения атомного веса также и редкоземельного металла. Тем не менее наблюдается и заметное различие между отдельными редкоземельными металлами, выражающееся в изменении их координационного числа. Если мыслить себе эти соединения, построенными по типу $\text{M}\{\text{R}\}$, т. е. допустить дифференцированную «внешнюю сферу» смешанного ферроцианида, то наблюдается изменение прочности связи в соединениях с натрием. Так, если у церия наблюдается лишь низшая форма смешанной соли $\text{Na}_4\text{Ce}_8\text{R}_7$, у празеодима и неодима нормальная (Na_3R), но еще incongruently растворимая, то у самария — также нормальная, но уже congruently растворимая. Здесь возникает вопрос, как будут изменяться тип и растворимость смешанных ферроцианидов элементов иттриевой группы? Если у них будет развиваться та же тенденция, как и в ряду $\text{Ce} - \text{Sm}$, то формы, образуемые иттрием, для которого характерно отсутствие, при тех же условиях, нерастворимого ферроцианида с натрием, в то время, как с калием получается только низшая форма, $\text{K}_4\text{Y}_8\text{R}_7$, не могут служить для них прообразом, как это наблюдается в других случаях.

Таким образом, в поисках химических различий у редкоземельных металлов необходимо более тщательно подбирать критерии при характе-

Таблица 2

Состав смешанных ферроцианидов редкоземельных и щелочных металлов
 М — щелочной металл; R — $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

M_4R	Редкоземельный металл				
	La	Ce	Pr и Nd	Sm	Y
Li_4R	LiLaR	Ce_4R_3	Pr_4R_3	Sm_4R_3	осадок не образуется
Na_4R	NaLaR	$\text{Na}_4\text{Ce}_3\text{R}_7$	NaPr^*	NaSmR^{**}	
K_4R	KLaR	KCeR	KPr	KSmR	$\text{K}_4\text{Y}_3\text{R}_7$
Rb_4R	RbLaR	RbCeR	RbPr	RbSmR	RbYR
Cs_4R	CsLaR	CsCeR	CsPr	CsSmR	CsYR
Ti_4R	TiLaR	TiCeR	—	—	—

* Инконгруэнтно растворим.

** Конгруэнтно растворим.

ристике отдельных реагентов. Если в качестве последних фигурируют, например, ферроцианиды калия и, в особенности, рубидия, цезия и одновалентного таллия, то по отношению к ним химические свойства редкоземельных металлов нивелируются, если критерием является тип смешанной соли. В то же время, как это следует из табл. 2, довольно существенные различия наблюдаются при взаимодействии редкоземельных металлов с ферроцианидами лития и натрия. Кстати говоря, именно с этими реагентами удастся констатировать наибольшее различие в поведении иттрия, который на этом основании может быть отделен от элементов группы церия.

В заключение следует отметить совершенно особое поведение лантана, для которого не удалось получить простого ферроцианида, даже применяя $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и даже $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Кроме того, приведенные в табл. 2 смешанные однотипные ферроцианиды для лантана имеют значительно меньшую растворимость. По отношению к ферроцианиду лития лантан ведет себя вообще аномально, так как подобные явления не наблюдаются ни с одним из других изученных в этом отношении металлов. В ряду редкоземельных металлов объяснение этой аномалии можно видеть только в том, что в электронной оболочке лантана отсутствуют 4f-электроны.

В химии редкоземельных металлов большую роль играют растворимые комплексные их соединения, используемые при фракционированном осаждении редкоземельных металлов и при хроматографическом их разделении. К числу перспективных комплексообразователей относятся, в частности, соли винной, лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот. Несмотря на значительное внимание к практической стороне вопроса, чаще всего к подбору оптимальных условий, необходимых при элюировании, до настоящего времени исследования процесса комплексообразования в соответствующих системах при помощи методики физико-химического анализа почти не проводились.

Изучение растворимости в системе $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ или $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}$ показало, что в системе с винной кислотой образуется нормальный тартрат самария и комплексообразование отсутствует, в то время как в системе с тартратом натрия происходит первоначально количественное осаждение тартрата самария ($\text{Pr} = 1 \cdot 10^{-16}$), который растворяется в избытке реактива с образованием растворимого комплексного иона $[\text{Sm}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^-$, константа неустойчивости которого оказалась равной $2,42 \cdot 10^{-7}$.

Исследование взаимодействия ионов самария ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$) с двух- и четырехнатриевой солями этилендиаминтетрауксусной кислоты показало, что в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{Y})_2]^-$ и $[\text{SmY}]^-$. Таким образом, состав комплексных соединений указанного типа в растворе претерпевает значительные изменения в зависимости от pH среды. Несомненно, что при более широком применении физико-химического анализа соответствующих систем могут быть получены новые данные, которые позволят рационализировать процесс разделения редкоземельных металлов с использованием реакций комплексообразования.

Сказанное относится также и к такому простейшему классу соединений редкоземельных металлов, как гидроокиси. Несмотря на большое значение операции осаждения гидроокисей при переработке редкоземельного сырья, до настоящего времени почти не уделялось внимания изучению состава осадка при различных относительных количествах щелочи. Существенно при этом то, что даже сравнительно мало гидролизующиеся в растворе редкоземельные металлы цериевой группы образуют основные соли, которые не так легко реагируют со щелочью и переходят в нормальные гидроокиси.

В качестве примера можно привести реакцию осаждения неодиима. При работе с $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ реакция протекает в две стадии с образованием последовательно $\text{Nd}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ и $\text{Nd}(\text{OH})_3$. При работе с $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ образуются $\text{Nd}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ и $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Устойчивость основной соли обычно зависит от присутствующего в ней аниона; в рассмотренных двух случаях основной сульфат неодиима значительно прочнее основного его нитрата.

Из приведенных примеров становится ясным, что к имеющимся в литературе величинам произведения растворимости гидроокисей редкоземельных металлов, вычисленным по данным для pH растворов и т. д., следует относиться с большой осторожностью. Следует также учитывать, что склонность к образованию основных солей у редкоземельных металлов прогрессирует с увеличением их порядкового номера.

В современной литературе имеется еще недостаточно материалов о химических свойствах рассеянных элементов, в частности галлия, индия и германия, поэтому дальнейшее изучение соединений этих элементов представляет значительный интерес. До последнего времени не были известны детали химизма, имеющего место при взаимодействии ионов галлия и индия со щелочами. Физико-химический анализ соответствующих систем показал, что в то время, как между алюминием и галлием существует большое сходство в поведении в таких системах (образование сначала растворимой, затем нерастворимой основных солей, переход последней в нормальную гидроокись и растворение ее в избытке щелочи), индий образует основные соли, затем нормальную гидроокись, не растворяющуюся в избытке щелочи. Как оказалось, представления об амфотерных свойствах гидроокиси индия были сильно преувеличены. Исследование растворимости $\text{In}(\text{OH})_3$ в растворах NaOH , вплоть до очень крепких, показало, что образование индатов происходит в совершенно незначительной степени (концентрация индата $\sim 10^{-3}$ мол./л). Таким образом возможно отделение от индия элементов, гидроокиси которых растворимы в щелочах (цинк, алюминий, хром и др.).

Существенно отметить, что между галлием и индием значительное различие в химических свойствах проявляется и для ряда других соединений. Так, состав двойного фторида галлия и натрия выражается формулой $13\text{NaF} \cdot 5\text{GaF}_3$ вместо $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$ у алюминия, в то время как индий образует $3\text{NaF} \cdot \text{InF}_3$. Обе двойные соли оказались очень мало растворимыми в растворах, содержащих избыток осадителя (NaF), благодаря чему оказалось возможным количественно отделить галлий и индий от многих других металлов, фториды которых растворимы.

Интересные результаты дало сравнительное изучение ступенчатого процесса комплексообразования при взаимодействии ионов галлия и ин-

дия с ионами фтора в растворе. Если для галлия, как и для алюминия, характерно образование мало диссоциированных сложных ионов — GaF_2^+ с константой неустойчивости $1,4 \cdot 10^{-9}$, то индий в тех же условиях образует значительно менее устойчивые ионы InF_2^+ , константа неустойчивости которых составляет $1,9 \cdot 10^{-7}$. Аналогичная картина наблюдается и в случае реакции галлия и индия с ионами тартрата и цитрата, при различных значениях pH раствора. В то время как на диаграммах состав — свойство четко установлено существование в растворе ионов $\text{GaC}_4\text{H}_4\text{O}_6^+$ и $[\text{Ga}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^-$, — для индия соответствующие соединения идентифицируются по данным диаграммы значительно хуже. Доказано, что ионы индия в значительно меньшей мере способны к замещению водорода в OH-группах оксикислот. Кроме того, тартрат индия (основная соль) мало растворим. Значительное различие обоих металлов наблюдается также по отношению к ионам оксалата. Для галлия констатировано образование в растворах прочных $\text{Ga}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, и $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Для индия же характерно образование осадка $\text{In}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4$, растворимого в избытке оксалата с образованием $[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$.

Из совокупности физико-химических данных следует, что галлий в большинстве случаев является более сильным комплексообразователем, чем индий, а также алюминий, что находится в соответствии с величинами их ионных радиусов. Это особенно наглядно иллюстрируется по реакции замещения водорода в гидроксильной группе оксикислот по взаимодействию с тартратом натрия, которая очень резко выражена у галлия, в меньшей степени у алюминия и еще меньше у индия. С другой стороны, индий образует значительно менее растворимые простой и смешанный ферроцианиды, которые уступают в этом отношении только ферроцианиду серебра. На этом основании разработаны новые объемный и колориметрический методы определения индия в присутствии многих других металлов.

Значительный интерес вызывают редкие элементы четвертой группы периодической системы: цирконий и германий. Свойства их соединений тщательно изучаются в настоящее время в связи с изысканием в первом случае наилучших методов отделения циркония от гафния и во втором — экономических методов извлечения германия из различных природных ресурсов. И в том, и в другом случае основное внимание уделяется изучению различных реакций комплексообразования, что представляет известный интерес ввиду некоторых особенностей в поведении ионов четырехвалентных металлов в растворе, требующих вследствие резко выраженного гидролиза кислой среды. Это особенно ярко видно из поведения солей циркония по отношению к ионам ферроцианида. Эта реакция используется для отделения гафния от циркония, но состав образующегося при этом осадка до настоящего времени не установлен. Известно, что почти все металлы образуют, помимо нормальных, смешанные ферроцианиды с щелочными металлами. Исследование взаимодействия ZrOCl_2 с $\text{M}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$ показало, что в осадок выпадают основные соли: $[\text{ZrO}(\text{OH})]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $(\text{ZrO})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Zr}(\text{OH})_4$ даже в том случае, если раствор содержит свободную HCl в количестве 0,1 мол/л. Увеличение кислотности (HCl) до 3—4 мол/л приводит к выпадению нормального ферроцианида $\text{Zr}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Однако и при такой кислотности смешанные ферроцианиды не образуются, даже если осаждение производить в присутствии ионов рубидия. Это резкое отличие циркония от других металлов объясняется, очевидно, тем, что вследствие его четырехвалентного состояния все его валентности оказываются фиксированными при образовании ферроцианида, что препятствует развитию цепеобразных структур, характерных для металлов с меньшей валентностью, в особенности для двухвалентных металлов.

Интересно, что в смысле способности к образованию комплексных соединений с повышенными координационными числами ферроцианиды цир-

кония отличаются от фторидов. Следует, однако, сказать, что получить из водных растворов комплексные фторады циркония, более чем с тремя молекулами KF , очень трудно. Так, при исследовании растворимости в системе $ZrF_4 - KF - H_2O$ не удалось выделить такие соединения, как $4KF \cdot ZrF_4$ и $5KF \cdot ZrF_4$. Напротив того, замещение кислорода в ионе ZrO^{2+} на фтор происходит очень легко при взаимодействии, например, $ZrOCl_2$ с разбавленными растворами HF . Исследование этой системы методами электропроводности и определения концентрации водородных ионов показало, что ион $[ZrF_6]^{2-}$ образуется при стехиометрическом соотношении $HF : ZrOCl_2 = 6$. Этим убедительно подчеркивается большая прочность связи циркония с фтором. Многие другие анионы резко отличаются в смысле реакционной способности по отношению к ионам ZrO^{2+} , по сравнению с ионами фтора. Так, например, такие соли, как Na_2SO_4 , $Na_2C_2O_4$ и другие, по прибавлении к раствору $ZrOCl_2$, не вызывают щелочной реакции на фенолфталеин, как это наблюдается по прибавлении KF . При всем том поведение циркония в растворе очень сильно зависит от аниона. Так, например, при пропускании растворов $ZrOCl_2$ и $Zr(SO_4)_2$ через колонку с ионообменной смолой наблюдается совершенно разная картина в смысле поглощения циркония катионитом.

Интересно сопоставление свойств систем: $ZrO_2 - HF - H_2O$ и $GeO_2 - HF - H_2O$. В обеих системах выделены тригидраты типа $MeF_4 \cdot 3H_2O$, которые правильнее рассматривать как $H_2[MeOF_4] \cdot 2H_2O$, и гидраты свободных гексафторокислот: $H_2[ZrF_6] \cdot 2H_2O$ и $H_2[GeF_6] \cdot 3H_2O$. Последнюю удалось выделить только при очень низкой температуре, ввиду чрезвычайно высокой растворимости кислоты (насыщенный при 25° раствор близок по составу к расплаву $H_2[GeF_6] \cdot 3H_2O$). Обе кислоты не были ранее выделены в свободном состоянии.

Выделен ряд солей гексафторгермановой кислоты (кобальта, никеля, магния, двухвалентного железа и др.). Исследование их кристаллической структуры показало, что все шесть атомов фтора связаны с германием в форме комплексной группы: $[GeF_6]^{2-}$, подобно тому как это наблюдается для комплексного аниона $[PtCl_6]^{2-}$.

В литературе отмечается способность германия образовывать комплексные соединения с ионами $C_2O_4^{2-}$, однако в свободном виде соответствующая кислота не была выделена. Путем тщательного исследования растворимости в системе $GeO_2 - H_2C_2O_4 - H_2O$ удалось выделить в чистом виде твердую $H_2[Ge(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$, а также получить ряд ее солей с двухвалентными катионами.

В заключение данного краткого обзора следует сказать, что исследования в области химии редких элементов, получение новых экспериментальных данных относительно состава и реакционной способности их соединений представляет собой важную задачу, и расширение работ в этом направлении имеет очень большое значение для современной техники.

ВЫВОДЫ

Сообщаются новые данные о составе и физико-химических свойствах различных соединений некоторых редких элементов. Сделан обзор нерастворимых смешанных ферроцианидов, образуемых различными металлами с литием, рубидием и цезием. В связи с этим рекомендован ряд новых реагентов-осадителей на названные элементы. Отмечена закономерность изменения состава смешанных ферроцианидов, содержащих редкоземельные металлы. Приведены данные о составе и прочности фторидов, оксалатов, тартратов и других соединений галлия, индия, циркония и германия.

А. Н. ФРУМКИН

О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ВОПРОСАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ТЕОРИИ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ

*Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР
31 октября 1957 г.*

В развитии современной электрохимии можно отметить три этапа, каждый из которых оказал и продолжает оказывать влияние на химическую науку в целом. Я лишь совсем кратко упомяну о первых двух, так как значение их общеизвестно. Экспериментальное исследование закономерностей электропроводности растворов солей и кислот привело к выводу о существовании свободных ионов в растворах, который получил затем блистательное развитие благодаря рентгеноструктурному исследованию солевых кристаллов. Установление связи между свободной энергией образования химических соединений и э. д. с. обратимых цепей позволило сделать из измерений равновесных потенциалов наиболее эффективный метод исследования состояния растворов, использование которого продолжает непрерывно расти.

Третий этап в истории электрохимии, который начался примерно четверть века назад, характеризуется развитием электрохимической кинетики. Предпосылкой последнего явилось углубленное изучение строения границы металл — электролит с применением ряда новых физических методов исследования. В своем докладе я хотел бы показать на нескольких мне более близких примерах, что и это направление развития электрохимии позволяет установить тесные связи со смежными областями физической химии. Достигнутые при этом результаты являются еще скромными и по своей значимости, конечно, не могут идти в сравнение с упомянутыми выше, однако, как мне кажется, представляют определенный научный интерес.

1. Адсорбция газов на поверхности твердых металлов

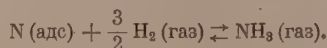
Расчет зависимости скорости гетерогенного химического процесса от давления участвующих в реакции газов требует знания их изотерм адсорбции на поверхности катализатора. На первоначальной стадии развития теории гетерогенного катализа использовалась с этой целью в большинстве случаев изотерма адсорбции Ленгмюра. Снятие кривых заряджения, т. е. измерение зависимости потенциала электрода от пропущенного количества электричества, в условиях, когда последнее тратится целиком на удаление или высаживание на поверхность адсорбированных частиц, эквивалентно определению зависимости адсорбированного количества от давления. Плотность тока при этом должна быть настолько мала, чтобы потенциал электрода можно было рассматривать как равновесный. Эти измерения, впервые проведенные Шлыгиным, Эршлером и автором [1—3], привели к неожиданному выводу, согласно которому количество водорода, адсорбированного на платине в первом приближении линейно изменяется с логарифмом давления в широком интервале давлений, который может составлять, например, десять порядков. В последнее время результаты эти

были подтверждены измерениями Кнорра и его сотрудников [4]. Теория логарифмической изотермы была дана Темкиным [5], который показал, что наблюдаемую зависимость можно ожидать в том случае, когда энергия адсорбции линейно убывает по мере заполнения поверхности адсорбированными частицами. Причиной этой убыли могут быть как отталкивательные силы между адсорбированными частицами, так и неоднородность поверхности*. В дальнейшем удалось, применяя переменные токи различной частоты, измерить не только зависимость равновесного количества адсорбированного водорода от потенциала, но и скорость, с которой это равновесие нарушается при сдвиге потенциала вследствие пропускания электричества; последняя в некотором интервале потенциалов оказалась приблизительно независимой от потенциала [7]. Для объяснения этого необходимо предположить, что подобно энергии адсорбции энергия активации реакции ионизации адсорбированного водорода при постоянном потенциале линейно убывает при увеличении заполнения поверхности адсорбированным водородом и при этом на величину, которая составляет дробную часть изменения энергии адсорбции. Таким образом, электрохимическое исследование привело к выводу о существовании адсорбционных слоев с определенной зависимостью энергии адсорбции и энергии активации от заполнения. Это представление было широко использовано Темкиным и его сотрудниками для истолкования явлений гетерогенного катализа. Предполагая, что такими свойствами обладают адсорбционные слои азота на железе и что стадией, определяющей скорость процесса в целом, является стадия хемосорбции молекулы N_2 , Темкину [8] удалось вывести для скорости синтеза аммиака уравнение

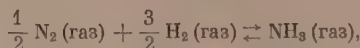
$$w = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha},$$

где $0 < \alpha < 1$, наиболее удовлетворительно из всех до сих пор предложенных передающее опытные данные по этой важной реакции. Тот же подход был использован Темкиным и его сотрудниками для определения механизма конверсии CO и других гетерогенных процессов [9].

Впоследствии Темкиным и его сотрудниками была разработана методика изучения поверхностных слоев, в известном смысле аналогичная методу кривых заряджения [10]. В основе этой методики лежит изучение равновесий, устанавливающихся в результате обратимого химического взаимодействия адсорбированных частиц с компонентами газовой фазы (для таких равновесий было предложено название «адсорбционно-химические равновесия»). Так, например, непосредственно наблюдалось равновесие азота, адсорбированного на железном катализаторе синтеза аммиака, с газообразными водородом и аммиаком:

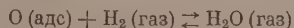


По мере роста степени покрытия поверхности азотом растет отношение $\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}}$. Комбинируя эти данные с известным значением константы равновесия



* Считая поверхность однородной, логарифмическую изотерму можно истолковать, если принять, что электроны, связывающие адсорбированные атомы с поверхностью, коллективизированы и двигаются по орбитам, охватывающим всю поверхность. В таком случае каждый следующий электрон должен быть поднят на более высокий энергетический уровень, вследствие чего энергия адсорбции падает с заполнением поверхности [6].

получаем изотерму адсорбции азота. Подобным образом, используя равновесие



были изучены свойства поверхностного кислорода окислов (Fe_2O_3 и др.).

Как и определение кривых заряжения, эта методика позволяет охватить измерениями широкую область изменения равновесных давлений адсорбированного газа, включающую при этом значения, недоступные прямым измерениям. Опытные данные как для азота на железе, так и для поверхностных окислов отвечают логарифмической изотерме адсорбции.

2. Электрокапиллярные явления и аномальные свойства тонких слоев жидкостей

До недавнего времени различались два основных случая перехода от адсорбированного слоя к новой фазе. При конденсации паров на какой-либо поверхности принималось, что в случае полного смачивания при приближении давления пара к давлению насыщенного пара происходит постепенное и неограниченное возрастание толщины адсорбированного слоя, т. е. переход от адсорбированного слоя к новой фазе осуществляется непрерывно. Напротив, при неполном смачивании находящийся в равновесии с насыщенным паром адсорбированный слой существенно отличается от объемной фазы и является мономолекулярным или во всяком случае состоит из очень малого числа молекул. Если на границе между ртутью и электролитом посадить пузырек водорода или азота, он садится на нее с конечным краевым углом, который в случае незаряженной поверхности ртути составляет примерно 100° (плохая смачиваемость ртути). Из величины этого угла, который зависит от потенциала электрода, можно вычислить пограничное натяжение на границе ртуть—пузырек, на которой находится равновесный по отношению к насыщенному водяному пару адсорбционный слой [11]. Оказалось, что это пограничное натяжение также зависит от потенциала, следуя некоторой электрокапиллярной кривой. Отсюда вытекало, что этот слой содержит не только молекулы растворителя, но и ионы электролита, и, следовательно, должен обладать значительной толщиной. В слое, толщина которого составляла бы всего 1—2 молекулы, энергия сольватации ионов была бы настолько снижена, что концентрация их в равновесии с раствором должна была бы сделаться исчезающе малой. Таким образом, в равновесии с насыщенным паром оказывается находиться относительно толстые слои, толщина которых, вероятно, может доходить до десятков молекул и которые тем не менее не могут непрерывно перейти в объемную фазу.

Позже эти измерения были повторены с водно-спиртовыми смесями [12]. Добавка спирта, смачивающего ртуть лучше, чем вода, еще более увеличивает толщину равновесного слоя. В 90%-ном спиртовом растворе получаются слои, электрокапиллярная кривая которых практически не отличается от обычной электрокапиллярной кривой, хотя поверхностное натяжение ртути в присутствии этих слоев на вполне ощутимую величину (порядка десятой абс. ед.) отлично от натяжения в присутствии жидкости в виде объемной фазы*. Я говорю об этих результатах потому, что в последнее время Дерягину и его сотрудникам удалось показать оптическими измерениями, что при приближении к точке насыщения толщина адсорбированных слоев полярных жидкостей, как, например, воды и спиртов, на гладкой поверхности стекол действительно достигает десятков

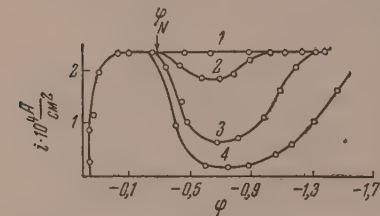
* Точнее говоря, сравнению подлежат суммы натяжений на границе ртуть — раствор и раствор — газ для случаев, когда раствор представлен в виде полимолекулярного слоя и в виде объемной фазы.

молекул (до 100 Å), стремясь при этом все же к конечному пределу, т. е. не возрастая непрерывно до перехода в объемную фазу; появление же объемной фазы происходит скачкообразно [13]. Такого рода аномалии тонких, но не молекулярно тонких слоев, обнаруженные и исследованные Дерягиным и его сотрудниками рядом других независимых и весьма оригинальных методов, являются, несомненно, удивительной особенностью жидкого состояния, полного объяснения которой пока еще не удается дать.

Эти примеры можно было бы значительно умножить. Я здесь только еще упомяну об открытии Ребиндером электрокапиллярного эффекта изменения твердости с поляризацией и о получении Балашовой и Бах положительно заряженных зольей платины, сделавшиеся

возможным после того, как зависимость знака заряда поверхности платины от потенциала была определена адсорбционно-электрохимическими методами.

Подробнее я хочу остановиться на соотношениях, которые мне кажутся особенно важными и изучение которых в настоящее время является наиболее перспективным, а именно на соотношениях между электродными процессами и ионными реакциями в растворах. Я постараюсь показать, что сопоставление электрохимических данных с результатами исследования ионных реакций может существенно помочь разобраться в их механизме. При этом сопоставлении следует, однако, иметь в виду,



Фиг. 1. Зависимость плотности тока от потенциала в $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии Na_2SO_4 , определенная при помощи амальгамированного вращающегося дискового электрода. Потенциалы по н. в. э. φ_N — потенциал нулевого заряда. Концентрация Na_2SO_4 : 1 — 1N; 2 — 0,1N; 3 — 0,008 N; 4 — 0

что скорость электродного процесса определяется концентрацией частиц вблизи поверхности электрода, которая может быть существенно отличной от концентрации их в объеме. Последнее обстоятельство лучше всего иллюстрируется поведением ряда анионов, например аниона персульфата $S_2O_8^{2-}$, при электровосстановлении на поверхности ртутного и других электродов [14]. Анион персульфата легко восстанавливается на ртути уже при слабых катодных поляризациях (фиг. 1). Однако при переходе к более отрицательным потенциалам, при которых поверхность ртути приобретает отрицательный заряд, скорость восстановления резко падает и может дойти при достаточно низкой концентрации фона почти до нуля. Это падение скорости реакции вызвано тем, что электростатическое отталкивание аниона отрицательно заряженной поверхности снижает его концентрацию в поверхностном слое. Отталкивание прекращается или по крайней мере ослабляется, если, повысив общую концентрацию фона, экранировать электрическое поле зарядов поверхности и уменьшить таким образом радиус действия кулоновских сил. Количественно различие между концентрацией в поверхностном слое и в объеме раствора можно учесть в случае небольших ионов, введя представление о локальном значении потенциала (ψ_1 -потенциале) в точке, где находится центр заряда реагирующей частицы [15]. В случае больших органических ионов и особенно нейтральных молекул основное значение приобретают эффекты, зависящие от квадрата силы поля, хорошо известные из теории высаливания растворенных веществ сильными электролитами [16].

Сохраняя в памяти указанное различие между объемной и эффективной концентрацией частиц в случае электродных процессов, рассмотрим каталитическое действие ионов на электродные процессы. Как показали Иофа, Кабанов и сотрудники [17], водородное перенапряжение на ртутном катоде резко снижается в присутствии адсорбирующихся анионов, как, например, брома и йода, иначе говоря, эти анионы ускоряют реакцию элект-

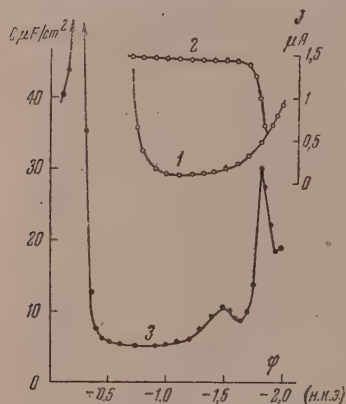
тpовосстановления иона водорода. Это явление, которое является основной причиной относительно низкого перенапряжения в концентрированных растворах галоидоводородных кислот, значительно увеличивающего их агрессивное действие на металлы, как нашли ряд авторов (Гейровский [18], Рандлес [19], Пионтелли [20]), не ограничивается случаем иона водорода, а характерно для многих реакций электровосстановления катионов. Так, присутствие адсорбированного слоя амилового спирта резко затормаживает электровосстановление ионов Cd^{2+} или Cu^{2+} . Однако, согласно Мартирoсяну и Крюковой, анионы хлора или брома настолько ускоряют этот процесс, что ингибирующее действие амилового спирта перестает быть заметным [21].

Антропов высказал даже, вероятно, слишком далеко идущее предположение [22], что основной причиной, от которой зависит высокое значение токов обмена на ряде металлов, является их способность адсорбировать анионы. Каталитическое действие анионов исчезает или ослабевает при сильно отрицательных потенциалах, при которых они перестают адсорбироваться. Наиболее элементарное объяснение действия анионов, приведенное в работе Иофа и Кабанова, состоит в предположении, что адсорбция аниона вызывает смещение потенциала в двойном слое (ψ -потенциала) в отрицательную сторону, чем повышается поверхностная концентрация реагирующих катионов и скорость реакции восстановления. Возможно, однако, что анионы могут и непосредственно участвовать в электродном процессе, являясь передатчиком электрона от электрода к восстанавливаемому катиону, на что указывали впервые Гейровский.

Независимо от того, как мы себе представляем участие адсорбированных анионов в элементарном акте, несомненно, что они образуют мостики, связывающие поверхность электрода с восстанавливаемым катионом. Позже к представлению об образовании анионных мостиков пришли зарубежные исследователи, изучавшие механизм окислительно-восстановительных процессов и изотопного обмена в объеме раствора с применением меченых атомов [23]. Анионы, например F^- , Cl^- , OH^- , резко ускоряют процессы, протекающие между катионами в растворе. Сам механизм действия анионов можно представить себе по-разному. В случае окисления ионов Cr^{2+} ионами $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}^{2+}$, используя меченый хлор, удалось показать, что эта реакция протекает через образование активированного комплекса $[\text{Cr} - \text{Cl} - \text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ с передачей атома хлора от кобальта к хрому. Можно предполагать, что роль аниона в других случаях сводится к облегчению сближения между катионами, реакция же осуществляется прямым электронным переходом.

Значение образования анионных мостиков при реакциях с участием катионов не вызывает сомнений. Возникает вопрос о возможности образования аналогичных катионных мостиков при реакции с участием анионов. Применением меченых атомов можно показать, что между высокозаряженными анионами, как FeCu_6^{4-} и FeCu_6^{3-} или MoCu_4^{4-} и MoCu_3^{3-} , происходит быстрый обмен зарядами [24]. Между тем одноименные высокие заряды этих анионов должны были бы служить известным препятствием для их сближения. В связи с этим для объяснения механизма этой реакции высказывалось предположение, согласно которому она происходит за счет туннельного перехода электронов между реагирующими частицами, не требующего их непосредственного сближения [25]. Некоторый ответ на поставленный вопрос может дать исследование механизма электровосстановления анионов на поверхности отрицательно заряженного электрода, во многом аналогичного упомянутой только что реакции. Более медленное убывание электрического поля у плоской поверхности электрода по сравнению с полем вокруг иона приводит к тому, что электростатические эффекты отталкивания в случае электродных процессов должны быть гораздо сильнее выражены. В согласии с этим, как я уже упо-

мнулся, при исследовании электровосстановления анионов наблюдается значительное его торможение при переходе к потенциалам, соответствующим отрицательным зарядам поверхности. Однако при еще более отрицательных потенциалах, несмотря на дальнейшее возрастание отрицательного заряда поверхности и, следовательно, отталкивания анионов, реакция вновь приобретает значительную скорость (фиг. 1). Можно привести некоторые аргументы в пользу предположения, что в этих условиях течение реакции обеспечивается туннельными переходами электронов на расстояние, сравнимые с толщиной двойного электрического слоя. Мы одно время считали это предположение обоснованным [26] и не исключено, что доля



Фиг. 2. Зависимость тока от потенциала при электровосстановлении аниона $S_2O_8^{2-}$ на капельном ртутном электроде: 1— $10^{-3} N K_2S_2O_8$; 2— $10^{-3} N K_2S_2O_8 + 10^{-5} N [N(C_4H_9)_4] SO_4$; 3—дифференциальная емкость ртути в $10^{-2} N Na_2SO_4 + 10^{-5} N [N(C_4H_9)_4] SO_4$

всего $10^{-5} N$, тетрабутиламмоний уже полностью снимает аномалию поляризационной кривой. Аналогично ведут себя другие адсорбирующиеся катионы. Однако при достаточно отрицательных потенциалах действие тетрабутиламмония исчезает и эффект отталкивания аниона поверхностью проявляется так же, как в его отсутствие. Ключ к пониманию этого эффекта дают измерения емкости электрода переменным током (нижняя кривая на фиг. 2). При том же потенциале, при котором прекращается действие органического катиона, на кривой емкости наблюдается острый максимум — пик десорбции, указывающий, что этот потенциал является границей области, в пределах которой происходит адсорбция иона тетрабутиламмония. Таким образом, ион тетрабутиламмония действует только, если он адсорбирован на поверхности электрода. Представление о том, что влияние какого-либо компонента системы на гетерогенный процесс, например на процесс гетерогенного катализа, может проявиться лишь в том случае, если он адсорбируется на соответствующей поверхности раздѣла, лежит в основе всех теорий этих явлений, однако вряд ли какими-либо другими методами удалось дать столь однозначное доказательство его правильности. Аналогичные данные были получены для случая восстановления иона феррицианида [28] и HgC_4^{2-} -иона [29].

Для решения вопроса, поставленного в настоящем докладе — о роли образования катионных мостиков — наибольшее значение имеют данные, относящиеся к зависимости эффективности действия катионов от их радиуса. На фиг. 3 представлены поляризационные кривые электровосста-

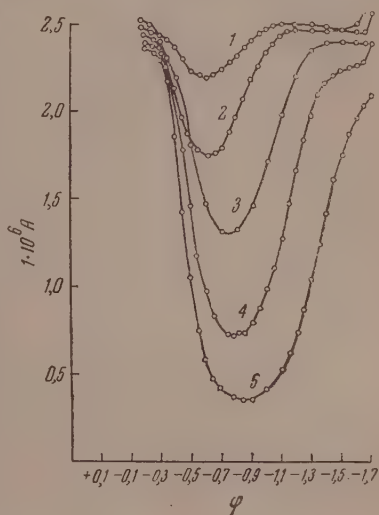
истины в нем имеется. Как будет видно, однако, из дальнейшего, несомненно, что большую роль при электровосстановлении анионов играет образование катионных мостиков. Выше уже было указано, что скорость восстановления аниона персульфата возрастает при увеличении концентрации фона, иначе говоря, при увеличении концентрации катионов в растворе. Этот эффект тем сильнее выражен, чем выше зарядность катиона, на чем я, однако, не буду здесь далее останавливаться, так как выводы, которые я хочу рассмотреть, были основаны на изучении влияния других факторов, а именно адсорбируемости и радиуса катионов.

Приводимые ниже данные заимствованы из работ, проводившихся Николаевой-Федорович и ее сотрудниками на кафедре электрохимии Московского университета. Восстановление персульфата резко ускоряется, если в раствор ввести поверхностно-активный катион, например ион тетрабутиламмония [27]. Как видно из фиг. 2, в концентрации, составляющей

новления $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии $10^{-2}N$ хлоридов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ (снизу вверх) по Николаевой и Дамаскину [26, 30]. Кривые эти получены при помощи капельного электрода; на фиг. 2 дана только часть кривой, соответствующая отрицательным зарядам поверхности, так как при положительных зарядах наблюдается резкое искажение кривой полярографическим максимумом первого рода. Как видно, имеются очень большие различия в скорости реакции в зависимости от радиуса катиона. Если внести поправку в наблюдаемые значения силы тока, учитывающую вызванные прохождением тока изменения концентрации, то оказывается, что скорость реакции в присутствии $10^{-2}N$ Cs^+ примерно в 40 раз больше, чем в присутствии Li^+ в той же концентрации. Аналогичная зависимость скорости процесса от радиуса катиона была обнаружена Жежуля в случае восстановления аниона $S_4O_6^{2-}$ [31]. Как показала Николаева-Федорович, аналогичная зависимость скорости наблюдается и при восстановлении аниона $PtCl_4^{2-}$, протекающего, по-видимому, по несколько иному механизму.

Различие в скорости электродных процессов в присутствии катионов щелочных металлов в зависимости от их радиуса наблюдались и раньше (Герасименко и Шлендиком [32] при электровосстановлении иона водорода, Изгарышевым и Равикович [33], Васениным и Горбачевым [34]—при электровосстановлении катионов некоторых металлов). Эти эффекты имеют знак, обратный знаку эффекта в случае разряда анионов. А именно, скорость разряда иона H^+ уменьшается по мере увеличения радиуса катиона. По абсолютной величине они относительно невелики и значительно отстают от эффектов, наблюдаемых в случае электровосстановления анионов. Измерения электрокапиллярных кривых [35] и особенно выполненные Грэмом [36] прецизионные измерения емкости обнаруживают некоторые различия величины заряда отрицательно заряженной поверхности ртути в зависимости от радиуса катиона, которые должны привести к различиям в величине в ψ_1 -потенциала, а следовательно, и в кинетике протекающих на поверхности процессов. Упомянутые различия в скоростях реакций с участием катионов можно свести к таким изменениям средних значений ψ_1 -потенциала. Однако различия в скоростях в случае электровосстановления анионов слишком велики, чтобы их можно было полностью объяснить, не прибегая к предположению о более тесном взаимодействии между реагирующим анионом и катионом фона, т. е. к идее о катионных мостиках. Легче адсорбирующиеся и слабее гидратированные ионы Cs^+ оказываются при этом более эффективными, чем ионы Li^+ .

Этот вывод подтверждается измерениями температурного коэффициента реакции электровосстановления персульфата [30, 37]. Оказывается, что температурный коэффициент скорости этой реакции, отнесенный к постоянной концентрации реагирующего вещества, убывает при замене катиона фона Na^+ на K^+ и особенно на Cs^+ , что указывает на увеличение прочности связи с анионом в той же последовательности. В случае фона



Фиг. 3. Зависимость силы тока на капельном электроде от потенциала в $10^{-3}N$ растворе $K_2S_2O_8$ в присутствии $10^{-2}N$ хлоридов щелочных металлов: 1 — $CsCl$; 2 — $RbCl$; 3 — KCl ; 4 — $NaCl$; 5 — $LiCl$

Cs^+ температурный коэффициент реакции делается отрицательным. К аналогичным выводам приводит и сопоставление скоростей электровосстановления аниона BrO_3^- на фоне различных катионов [38]. В последнее время вывод об образовании катионных мостиков удалось также подтвердить сопоставлением дифференциальных емкостей электрода в присутствии хлоридов и иодидов натрия и цезия [39].

В докладе 1955 г. на конференции по вопросам химической кинетики мною было высказано сожаление по поводу отсутствия данных по солевым эффектам при объемных реакциях между анионами, которые могли бы пролить свет на вопрос о том, почему электростатическое отталкивание не препятствует быстрому протеканию этих реакций [40]. В 1957 г. появилась работа американских авторов Шенпарда и Валя [41], исследовавших кинетику обмена между MnO_4^{2-} и MnO_4^- и обнаруживших значительную зависимость скорости этого процесса от природы катиона, что заставило их высказывать предположение о роли катионного мостика типа $[\text{MnO}_4 - \text{K} - \text{MnO}_4]^{2-}$ при его протекании, аналогичное развитому нами на основе электрохимических данных*.

Эффективность катионов при образовании катионных мостиков не определяется целиком их адсорбируемостью и энергией гидратации, а зависит, по-видимому, также от соотношений между размерами катиона и расстоянием, на котором должен находиться центр активированного комплекса при переходе электрона с поверхности электрода на восстанавливаемый анион. Большие органические катионы, как $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, которые чрезвычайно сильно ускоряют реакции восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и FeCy_6^{3-} , а также HgCy_4^{2-} , при потенциалах, соответствующих минимуму поляризационной кривой, не ускоряют, а даже замедляют восстановление PtCl_4^{2-} [28]. Возможно, что благодаря плоской конфигурации и, вероятно, высокой адсорбируемости этого аниона переход электрона при его восстановлении происходит на гораздо более близком расстоянии от поверхности электрода, чем при восстановлении ранее перечисленных анионов. И находящийся на относительно большом расстоянии от поверхности электрода положительный заряд катиона оказывается неэффективным. Лишь при более отрицательных потенциалах, при которых, судя по результатам измерений дифференциальной емкости, по-видимому, происходит, некоторое сближение катиона тетрабутиламмония у поверхности электрода, наблюдается ускорение процесса, полностью исчезающее при еще более отрицательных потенциалах вследствие десорбции катиона с поверхности.

Я пытаюсь проиллюстрировать взаимоотношения между электрохимической кинетикой и кинетикой ионных реакций в объеме раствора на примере процессов, протекающих с участием анионов. Не меньший интерес представило бы сопоставление явлений кислотноосновного катализа с рядом ионов гидроксиона и других доноров протонов на поверхности электродов, что, однако, не может войти в рамки настоящего сообщения.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1.X.1957

* Авторы упоминают также возможность того, что действие катионов определяется изменениями активности участников реакции и переходного комплекса (аналогично допущению о зависимости наблюдаемых Николаев-Федорович и Дамаскиным эффектов от изменения среднего значения ψ_1 -потенциала). Во всяком случае роль катиона должна сводиться в основном к облегчению сближения между анионами, так как передача электрона от иона MnO_4^{2-} к полу, например K^+ , представляется мало вероятной. Это относится и к влиянию катионов на реакции электровосстановления, по крайней мере в тех случаях, когда они, как электровосстановление PtCl_4^{2-} , протекают при не очень отрицательных потенциалах, при которых переход адсорбированного катиона в атом энергетически невыгоден. Заметим, что значительно ранее было установлено ускорение реакции между анионами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}_2^-$ под влиянием катионов La^{3+} [42].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, *Acta Phys. Chim. URSS* 3, 791 (1935); А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, *Acta Phys. Chim. URSS* 4, 911 (1936); А. Н. Фрумкин, и А. И. Шлыгин, *Изв. АН СССР, серия хим.* 773 (1936).
2. Б. В. Эршлер, *Acta Phys. Chim. URSS* 7, 327 (1937); Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин и А. Н. Фрумкин, *Изв. АН СССР, серия хим.* 1065 (1937); Б. Эршлер, и А. Фрумкин, *Trans. Faraday, Soc.* 35, 1 (1939).
3. А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 14, 1200 (1940); Проблемы кинетики и катализа 6, 85 (1949).
4. M. Bröter, C. A. Knorr, W. Völkl, *Z. Elektrochem.* 59, 681 (1955).
5. М. И. Темкин, *ЖФХ* 15, 296 (1941); М. И. Темкин и В. Г. Левич, *ЖФХ* 20, 1441 (1946).
6. М. И. Темкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 484.
7. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, 14, 886 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 14, 907 (1940).
8. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, *ЖФХ* 13, 851 (1939); М. И. Темкин и С. Л. Киперман, *ЖФХ* 21, 927 (1947); М. И. Темкин, *ЖФХ* 24, 1312 (1950); В. Д. Лившиц и И. П. Сидоров, *ЖФХ* 26, 538 (1952).
9. Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, *ЖФХ* 23, 695 (1949); М. И. Темкин, *ЖФХ* 31, 3 (1957).
10. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман и М. И. Темкин, *ЖФХ* 27, 1181 (1953); Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, *ЖФХ* (в печати).
11. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов и Н. И. Некрасов, *ЖФХ* 3, 351 (1932); А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 12, 337 (1938); А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, *ЖФХ* 12, 511 (1938); Б. Н. Кабанов и Н. Иванищенко, *Изв. АН СССР, Отд. мат. ест. наук*, 756 (1936).
12. И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 21, 819 (1947).
13. Б. В. Дерягин и З. М. Зорин, *ЖФХ* 29, 1010, 1755 (1955).
14. Т. А. Крюкова, *ДАН* 65, 517 (1949); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флоринанович, *ДАН* 80, 907 (1951); Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 28, 473 (1954); Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро и А. Н. Фрумкин, *ДАН* 86, 581 (1952); Н. В. Николаева и А. А. Гроссман, *ДАН* 95, 1013 (1954); Г. М. Флоринанович и А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 29, 1827 (1955); А. Н. Фрумкин и Н. В. Николаева, *J. Chem. Phys.* 26, 1552 (1957).
15. А. Фрумкин, *Z. Phys. Chem. (A)* 164, 121 (1933).
16. А. Фрумкин, *Z. Phys.* 35, 792 (1926); Е. П. Андреева, *ЖФХ* 29, 699 (1955).
17. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, *ЖФХ* 13, 1105 (1939).
18. J. Heyrovsky, *Disc. Faraday Soc.* 1, 212 (1947).
19. J. Randles K. Somerton, *Trans. Faraday Soc.* 48, 937, 951 (1952).
20. R. Piontelli, С. г. 2-me Réunion CITCE, 1951.
21. А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова, *ЖФХ* 27, 851 (1953).
22. Л. И. Антропов, *Усп. хим.* 25, 1043 (1956).
23. W. Libby, *J. Phys. Chem.*, 56, 863 (1952); Н. Таубе, Н. Meyers, R. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4118 (1953); Н. Таубе, Н. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2103 (1954); Н. Таубе, E. L. King, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4053 (1954); R. Murman, Н. Таубе, F. Posey, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 262 (1957); B. Zwolinski, R. Marcus, Н. Eyring, *Chem. Rev.* 55, 157 (1955); M. Haissinsky, *J. Chim. Phys.* 48, 1 (1951).
24. J. Cobble, A. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2276 (1950); R. Wolfgang, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6144 (1952).
25. Н. Таубе, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 4, 290 (1953); R. Marcus, B. Zwolinski, Н. Eyring, *J. Phys. Chem.* 58, 432 (1954).
26. А. Н. Фрумкин, *Усп. хим.* 24, 933 (1955).
27. Н. В. Николаева-Федорович и Б. Б. Дамаскин, Труды совещания по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957; стр. 33; А. Н. Фрумкин, Труды 4-го совещания по электрохимии (в печати).
28. Л. А. Фокина, Дипломная работа, Хим. фак. МГУ, 1957.
29. J. Siekierski, *Roczniki Chemii* 30, 1083 (1956).
30. Н. В. Николаева-Федорович и Б. Б. Дамаскин, Труды 4-го совещания по электрохимии (в печати).
31. J. Žežula, *Chem. Listy* 47, 492, 1303 (1953).
32. P. Herasymenko, I. Slendyk, *Z. Phys. Chem. (A)* 149, 123 (1930)

33. Н. А. Изгарышев и Х. Н. Равикович, ЖРФХО, часть хим. 62, 255 (1930).
 34. Р. М. Васенин и С. В. Горбачев, ЖФХ 28, 2156 (1954).
 35. M. Gouy, Ann. Chim. et Phys. 29, 145 (1903).
 36. D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc. 98, 343 (1951); D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. L. Gummings, M. A. Poth, J. Am. Chem. Soc. 74, 1207 (1951); D. C. Grahame, C. r. 3-me Réunion CITCE, Milano, стр. 336.
 37. А. Н. Фрумкин и Н. В. Николаева-Федорович. Вестник МГУ, серия физ.-мат. и хим. наук (в печати).
 38. В. И. Зыков и С. И. Жданов, ЖФХ (в печати).
 39. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин и Н. В. Николаева-Федорович, ДАН 115, 751 (1957).
 40. А. Н. Фрумкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 402.
 41. J. Sheppard, A. Wahl, J. Am. Chem. Soc. 79, 1020 (1957).
 42. V. La Mer, M. Kamper, J. Am. Chem. Soc. 57, 2662 (1935).
-

И. Л. КНУНЯНЦ и А. В. ФОКИН

НИТРОВАНИЕ ФТОРОЛЕФИНОВ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

*Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР
30 октября 1957 г.*

Широко разработанные реакции нитрования ароматических, парафиновых предельных и непредельных углеводородов для фторорганических соединений оставались практически неисследованными. Предпринятое нами изучение нитрования фторолефинов окислами азота дало возможность установить различие в реакционной способности отдельных фторолефинов и привело к синтезу ряда ранее неизвестных фторорганических веществ, в том числе β -нитроперфторалкилнитритов, химия которых оказалась своеобразной и интересной.

Известно, что фторолефины, так же как и обычные олефины, несущие электроотрицательные заместители, например, акриловая кислота, акролеин, нитроэтилен и др., легко присоединяют нуклеофильные реагенты — аммиак, меркаптаны, бисульфит натрия, которые не присоединяются в тех же условиях к изолированной кратной связи олефинов.

Большинство реакций фторолефинов с нуклеофильными реагентами носит ионный характер и начальной ступенью их следует считать атаку анионом. Подобный взгляд подтверждается почти во всех случаях необходимостью щелочного катализа при реакциях присоединения к фторолефинам веществ с резко выраженными нуклеофильными свойствами [1—4].

В противоположность гладкому взаимодействию перфторолефинов с нуклеофильными реагентами, легкость присоединения которых возрастает с повышением полярности двойной связи, взаимодействие их с электрофильными веществами осуществляется в несравненно более жестких условиях. Многочисленные реакции фторолефинов с электрофильными реагентами затруднены и протекают лишь в условиях свободно-радикальной реакции.

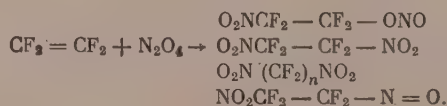
Реакции фторолефинов с галоидами, галоидоводородными кислотами, и, в особенности, с перфторйодалканами, реакции полимеризации и другие протекают по радикальному механизму и требуют подвода энергии для гомолитического расщепления реагентов и преодоления энергетического барьера в виде тепла, света либо каталитически действующих добавок, например перекисных соединений или других инициаторов радикальных процессов. Эти особенности фторолефинов, по-видимому, связаны с электронным истощением π -связи во фторолефинах, вызываемым специфической электроотрицательностью фтора. В соответствии с этим с легко радикализирующимися агентами и с радикалоподобными молекулами перфторолефины должны реагировать сравнительно гладко. В этом свете особый интерес приобретает вопрос об отношении перфторолефинов к двуокиси азота.

В 1949 г. Коффман с сотрудниками, а в 1953 г. Хаспельдин [5—7] сообщили, что при взаимодействии тетрафторэтилена и хлортрифторэтилена с двуокисью азота образуются только динитроалканы; реакции с другими

фторолефинами ими не исследовались. Исследуя нитрование перфторолефинов двуокисью азота, мы установили, что эта реакция в значительной степени зависит от строения и особенностей вовлекаемого в реакцию фторолефина и помимо динитросоединений приводит к образованию новых интересных веществ.

Двуокись азота в газовой фазе и в среде неполярных или малополярных растворителей диссоциирует с образованием радикалоподобных частиц NO_2 . Радикальный характер частицы NO_2 подтверждается ее парамагнитностью, линейчатым спектром поглощения, окраской и легкостью взаимодействия с частицами, несущими неспаренный электрон. Мономер двуокиси азота представляет частицу с семнадцатью валентными электронами. Неспаренный электрон может находиться как у атома азота, так и у одного из атомов кислорода, поэтому при нитровании логично было ожидать присоединения по месту двойной связи не только частиц NO_2 , но и частиц ONO , ведущего к образованию нитроперфторалкилнитритов. С формальной точки зрения можно ожидать также присоединения двух нитритных групп с образованием нитритов — перфтордиалканолов-1, 2.

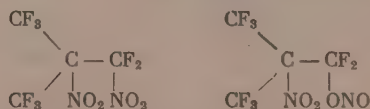
Нами было показано, что тетрафторэтилен с двуокисью азота в замкнутом объеме реагирует взрывообразно [8—9]. Контролируемую реакцию удастся осуществить в среде инертных малополярных растворителей, в качестве которых использовался четыреххлористый углерод, дихлортетрафторэтан и др. При этом в качестве основных продуктов реакции с выходом более 80% образуется смесь 1,2-динитротетрафторэтана и β -нитротетрафторэтилнитрита. Кроме того, в небольших количествах образуется смесь высококипящих продуктов теломеризации тетрафторэтилена, инициируемой частицами двуокиси азота



Динитросоединение и нитронитрит получались примерно в равных количествах. При взаимодействии тетрафторэтилена с двуокисью азота в газовой фазе при нормальном давлении и температуре $\sim 100^\circ$ наряду с 1,2-динитротетрафторэтаном и β -нитротетрафторэтилнитритом был получен также 1,2-нитронитрозотетрафторэтан.

Метод нитрования двуокисью азота удалось распространить на другие перфторолефины [8]. При этом оказалось, что при нитровании перфторпропилена и перфторизобутилена реакция требует применения более жестких условий (отсутствия растворителей и повышенной температура). Перфторпропилен с хорошим выходом нитруется при $90-100^\circ$, а перфторизобутилен — при $160-180^\circ$. При нитровании перфторпропилена в этих условиях в качестве почти единственного продукта образуется β -нитроперфторпропилнитрит (выход более 90%) и лишь незначительное количество 1,2-динитроперфторпропана, однако при повышении температуры до 150° выход 1,2-динитроперфторпропана увеличивается с 5 до 15—20%.

В случае перфторизобутилена основными продуктами реакции являются 1,2-динитроперфторизобутан и β -нитроперфторизобутилнитрит (в равных количествах)



Нитрование перфторциклобутена двуокисью азота удастся осуществить в сравнительно узком температурном интервале. Ниже $130-140^\circ$

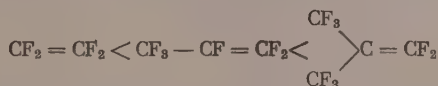
реакция не идет, а выше 170° реакционная смесь взрывается. В результате реакции образуется 1,2-динитроперфторциклобутан и фторангидрид перфторянтарной кислоты.

Таблица 1

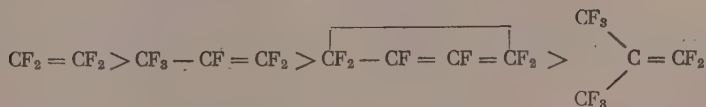
Формула вещества	Т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено в %		Вычислено в %	
				F	N	F	N
$O_2NCF_2 - CF_2NO_2$	57—58	1,622	1,3249	39,4	14,2	39,6	14,6
$O_2NCF_2 - CF_2 - ONO$	17	1,5310	1,3002	39,6	14,9	39,6	14,6
$CF_3 - CF(NO_2) - CF_2NO_2$	76	1,6313	1,3141	37,4	10,9	37,1	11,5
$CF_3 - CF(NO_2)CF_2 - ONO$	57	1,637	1,3276	47,0	11,5	45,9	11,0
$(CF_3)_2C(NO_2)CF_2 - NO_2$	92	1,660	1,3212	52,0	—	52,1	—
$(CF_3)_2C(NO_2)CF_2 - ONO$	48	1,598	1,2870	52,0	—	52,1	—
$CF_3 - CF(NO_2)CF(NO_2)CF_2$	62/100	1,7721	1,3640	44,5	10,2	45,3	11,0

Таким образом было показано, что перфторолефины — тетрафторэтилен, перфторпропилен, перфторциклобутен и перфторизобутилен — взаимодействуют с двуокисью азота с различной степенью легкости с образованием 1,2-динитроперфторалканов и нитритов нитроперфторалканолов (β-нитроперфторалкилнитритов).

Скорость взаимодействия с нуклеофильными соединениями (спиртами, тиолами и др.) дает возможность расположить фторолефины в ряд, где тетрафторэтилен является наименее реакционноспособным реагентом.



Как известно, тетрафторэтилен реагирует со спиртами и меркаптанами при нагревании выше 100° и в присутствии щелочных катализаторов; эти же реакции в случае перфторизобутилена идут гладко на холоду и без катализаторов. При взаимодействии перфторолефинов с электрофильной молекулой двуокиси азота, как и следовало ожидать, взаимоотношения оказались иными. Наиболее активным реагентом по отношению к N_2O_4 оказался тетрафторэтилен. При переходе от тетрафторэтилена к перфторпропилену и перфторизобутилену реакция нитрования резко затрудняется. По реакционной способности с двуокисью азота перфторолефины располагаются в следующий ряд:

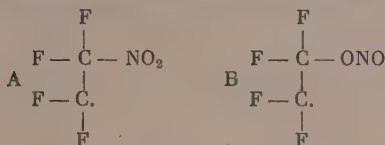


Таким образом, реакционная способность перфторолефинов с двуокисью азота находится в соответствии с другими изученными примерами свободно-радикального присоединения электрофильных реагентов [10].

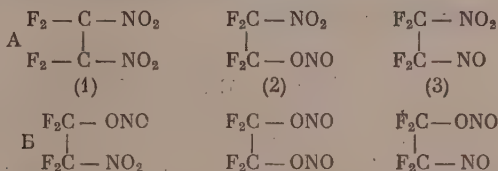
Условия, при которых осуществляется реакция нитрования и характер получающихся продуктов, свидетельствуют о радикальном механизме реакции. Доказательством этого служат следующие факты: осуществление реакции в среде неполярных растворителей, т. е. в условиях, благоприятствующих гомолитическим процессам; отсутствие ускорения реакции, а в некоторых случаях снижение конверсии и выхода продуктов нитрования при введении в реакционную смесь сильных кислот; теломеризация фтороле-

промежуточного радикала с радикалами NO_2 , ONO и в некоторых случаях NO . Процесс рекомбинации происходит быстро и не требует заметной активации. Кинетика реакции определяется скоростью первичной ступени реакции.

Каждый из двух теоретически возможных радикалов А и В,



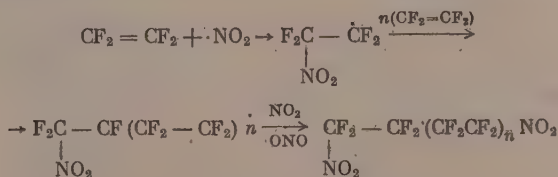
которые могут образоваться в начальной стадии реакции, может стабилизироваться присоединением одной из радикальных частиц ONO или NO ; в результате этого присоединения могут быть получены следующие соединения:



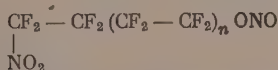
При всех изученных способах взаимодействия тетрафторэтилена с двуокисью азота никогда не наблюдалось образования соединений (2) и (3) ряда Б, в то время как присоединение по типу А приводит к образованию всех веществ А (1, 2, 3), которые были нами выделены и исследованы.

Получение в различных условиях из тетрафторэтилена 1,2-динитротетрафторэтана, β-нитротетрафторэтилнитрита и 1,2-нитронитрозотетрафторэтана свидетельствует о том, что первичным актом является атака частицей NO_2 . Отсутствие динитритов при нитровании различных перфторолефинов служит также указанием на аналогичный характер первичного акта в этих реакциях.

Образование продуктов с высоким молекулярным весом при нитровании тетрафторэтилена, вероятно, протекает по схеме неразветвленной цепной реакции



или

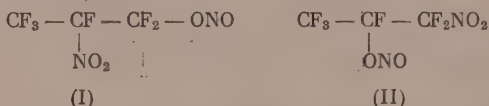


Вследствие высокой прочности фторуглеродной связи и повышенной стабильности соединений, содержащих несколько атомов фтора у атома углерода, продукты нитрования фторолефинов не изменяются в сфере реакции и при отсутствии влаги легко могут быть выделены. Так, β-нитроперфторалкилнитриты в отличие от их углеводородных аналогов оказались вполне устойчивыми веществами.

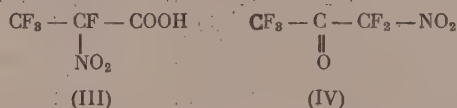
β-Нитроперфторалкилнитриты образуются не только в жидкой, но и в газовой фазе. Так, например, β-нитроперфторэтилнитрит образуется при нитровании в газовой фазе при температуре ~100—140°, β-нитроперфторпропилнитрит ~200°.

Нами показано, что деструкция β -нитроперфторэтил- и β -нитроперфторпропилнитритов начинается при температуре только выше 250° . Прочность этих веществ может быть объяснена невозможностью их внутримолекулярного окисления, свойственного незамещенным нитритам.

В случае несимметрично построенных перфторолефинов, например перфторпропилена, имеются две возможности присоединения двуокиси азота с образованием нитроперфторпропилнитрита (I) и (II)



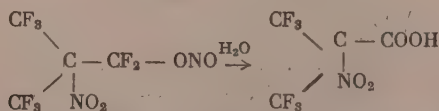
Нитроперфторпропилнитрит, имеющий строение (I), при взаимодействии с водой мог привести к образованию α -нитроперфторпропионовой кислоты (III), а при строении (II) в результате гидролиза следовало ожидать образования перфторнитроацетона (IV)



Образование α -нитроперфторпропионовой кислоты в качестве единственного продукта гидролиза нитроперфторпропилнитрита явилось подтверждением порядка присоединения нитро- и нитритной групп к перфторпропилену; нитрогруппа присоединяется к центральному атому углерода, содержащему наименьшее количество атомов фтора. Как и следовало ожидать, порядок присоединения к перфторпропилену оказался обратным по сравнению с присоединением к незамещенному пропилену. Перфторизобутилен является наиболее полярным фторолефином, реагирующим на холоду со спиртами, аминами и другими нуклеофильными реагентами. Химические особенности перфторизобутилена находят отражение и в реакции с электрофильными реагентами, трудность которых описана на примере брома и йода. Радикальная реакция присоединения двуокиси азота к этому олефину также затрудняется.

Реакция нитрования перфторизобутилена осуществляется без участия растворителей и с хорошим выходом протекает только при $170-180^\circ$. В результате реакции образуются два основных продукта: 1,2-динитроперфторизобутан и β -нитроперфторизобутилнитрит, примерно в равных количествах с общим выходом $\sim 90\%$.

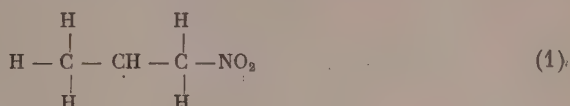
Порядок присоединения нитро- и нитритных групп в этом случае установлен также превращением полученного нитроперфторизобутилнитрита в α -нитроперфторизомасляную кислоту и ее производные



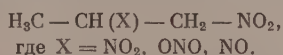
Как и в случае перфторпропилена в β -нитроперфторпропилнитрите нитрогруппа оказалась связанной с наименее фторированным атомом углерода.

Известно, что взаимодействие двуокиси азота с обычными олефинами при 0° в присутствии кислорода и растворителей приводит к образованию вицинальных динитроалканов и нитроалканнитритов, легко превращающихся вследствие окисления в нитраты [11—13]. В этих реак-

циях с несимметричными олефинами наблюдается специфическая ориентация частиц мономера двуокиси азота, проявляющаяся в образовании нитронитритов, в которых нитрогруппа всегда связана с атомом углерода, обладающим наибольшей электронной плотностью. При исследовании продуктов нитрования несимметричных фторолефинов нами показано, что в β -нитроперфторалкилнитритах нитрогруппа NO_2 присоединяется к наименее фторированному атому углерода в месте наибольшей электронной плотности. В случае присоединения NO_2 и ONO к незамещенному пропилену или изобутилену первичным актом реакции является присоединение NO_2 в месте наибольшей электронной плотности. Образующийся радикал (1) благодаря сопряжению неспаренного электрона с электронами пяти $\text{C} - \text{H}$ -связей более стабилен по сравнению с радикалом (2), в котором неспаренный электрон находится в сопряжении только с одной $\text{C} - \text{H}$ -связью

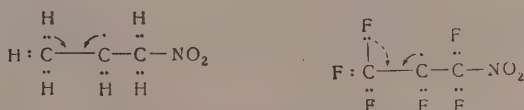


Естественно, что в данном случае возникает радикал (1) и в результате дальнейших рекомбинаций с другими частицами образуются продукты присоединения типа:

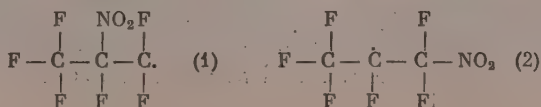


Перенесение представлений о сопряжении связей в обычных олефинах на перфторолефины требует обсуждения.

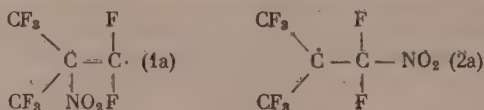
По-видимому, в случае перфторпропилена и перфторизобутилена, благодаря оттянутости в направлении к атомам фтора электронных пар, образующих $\text{C} - \text{F}$ -связи, сопряжение свободного электрона с электронами этих σ -связей в β -положении реализуется труднее. В перфторолефинах



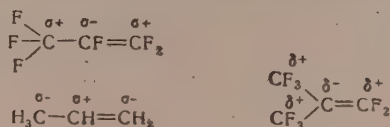
благодаря близости ковалентных радиусов фтора и углерода максимальное сопряжение неспаренного электрона в промежуточно образующемся радикале создается в диформетиленовой группе $-\text{CF}_2$, которую в этом случае можно рассматривать, по-видимому, как пятиэлектронную систему. В результате этого своеобразного сопряжения из двух радикалов, образование которых вероятно во время атаки несимметричных перфторолефинов частицей двуокиси азота, наиболее стабильным оказывается радикал (1), а не радикал (2), в котором возможность этого сопряжения меньше



Сопряжение свободного электрона в промежуточном радикале (II), возникающем при взаимодействии NO_2 с перфторизобутиленом сильно затруднено, в то же время оно хорошо реализуется и в радикале (I)



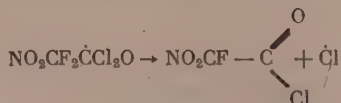
Вместе с тем в перфторпропилене и в перфторизобутилене в результате эффекта сопряжения атомов фтора трифторметильных групп создается противоположная поляризация по сравнению с соответствующими незамещенными олефинами. Молекула двуокиси азота являясь электрофильным



агентом, обладающим дипольным моментом, величина которого в зависимости от температуры изменяется от 0,3 до 0,58 D [14], стремится присоединиться по месту двойной связи к атому углерода с наибольшей электронной плотностью. В результате такого присоединения должны образоваться промежуточные радикалы типа (I). В данном случае присоединение двуокиси азота к перфторпропилену, к фторметиновой группе и к перфторизобутилену, к атому углерода, не связанному с фтором, диктуется, с одной стороны, наибольшей стабильностью промежуточно образующихся радикалов и, с другой, — электрофильностью частицы двуокиси азота и поляристостью перфторолефинов.

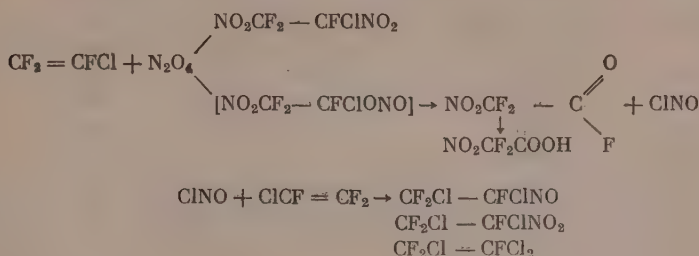
Исследование нитрования хлорфторолефинов, осуществленное на примерах хлортрифторэтилена, симметричного и несимметричного дифтордихлорэтиленов, позволило отметить некоторое своеобразие этой реакции по сравнению с соответствующей реакцией сполна фторированных олефинов.

При нитровании хлорфторолефинов двуокисью азота образуются прочные динитросоединения и соответствующие нитронитриты, которые гораздо менее прочны, нежели β -нитроперфторалкилнитриты. Прочность связи $\text{RO} - \text{NO}$ в образующихся нитритах оказывается недостаточной для выделения их в индивидуальном состоянии. Отрыв частицы NO от молекулы нитронитрита приводит к образованию алкоксирадикала, например $\text{NO}_2\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{O}$, который стабилизируется с выделением атомарного хлора



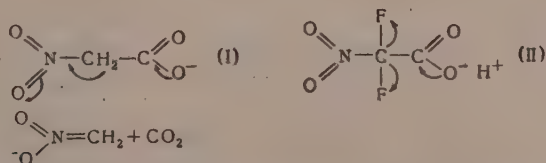
Частицы NO и атомарный хлор рекомбинируют в молекулу хлористого нитрозила, который затем взаимодействует с исходным фторхлоролефином, образуя продукты хлорирования, нитрозирования и нитрования.

Присоединение двуокиси азота к трифторхлорэтилену гладко протекает в среде тетрахлорэтана и других растворителей при комнатной температуре (в отсутствие растворителей реакция взрывообразна). Из реакционной смеси выделены: 1,2-динитрохлортрифторэтан, 1,2-дихлор-1,2,2-трифторнитрозоэтан, 1,2-дихлор-1,2,2-трифторэтан, фторангидрид нитродифторуксусной кислоты и высококипящие продукты теломеризации.



Как уже было сказано выше, β -нитроперфторалкилнитриты являются соединениями устойчивыми. Если обычно нитроалкилнитриты при взаимодействии с водой или спиртами превращаются в нитроспирты, то нитроперфторалкилнитриты при обработке этими же реагентами подвергаются более сложным изменениям, связанным с наличием в молекуле атомов фтора. β -Нитроперфторалкилнитриты при гидролизе превращаются в α -нитроперфторкарбоновые кислоты, которые представляют собой более прочные соединения по сравнению с обычными α -нитроукислотами и не декарбоксилируются даже во время перегонки при обычном давлении; так, например, путем многократной перегонки удастся получить безводную нитродифторуксусную кислоту, которая представляет собой прозрачные, расплывающиеся на воздухе бесцветные кристаллы с т. пл. 37° [9].

Легкость декарбоксилирования нитроуксусной кислоты является, по-видимому, результатом фиксации протона атомом кислорода нитрогруппы, электронная плотность которого значительно увеличивается благодаря явлению сопряжения. Это явление сопряжения, естественно, почти не имеет места в случае дифторнитроуксусной кислоты, из-за электронооттягивающего эффекта атомов фтора, чем и объясняется стабильность α -нитроперфторкарбоновых кислот.



При гидролизе β -нитроперфторпропилнитрита β -нитрофторизобутилнитрита рассчитанным количеством воды получены соответственно α -нитроперфторпропионовая и α -нитроперфторизомасляная кислоты. Эти кислоты оказались также стабильными соединениями (легко перегоняются при обычном давлении).

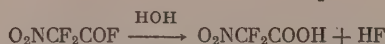
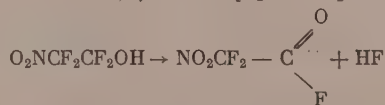
При помощи обычной реакции этерификации α -нитроперфторпропионовая кислота была превращена в ряд сложных эфиров. Эти эфиры могут быть омылены с выделением исходной α -нитроперфторпропионовой кислоты. Сложные эфиры дифторнитроуксусной кислоты также легко получаются действием спиртов на ее ангидрид или галоидангидриды. Наиболее удобным способом получения сложных эфиров α -нитроперфторкарбоновых кислот оказалась непосредственная реакция между β -нитроперфторэтилнитритом и спиртами. На примере этой реакции был показан новый способ получения сложных эфиров перфторнитрокарбоновых кислот, который затем был распространен на другие нитроперфторалкилнитриты.

В незамещенных алкилнитритах наиболее лабильной связью является связь $\text{RO} - \text{NO}$ [15]. Энергия, необходимая для разрыва этой связи, примерно на 20 ккал/мол меньше энергии разрыва связей $\text{R} - \text{ONO}$ или $\text{R} - \text{NO}_2$ [13].

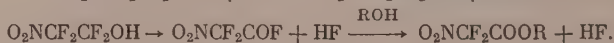
R	D(R — NO ₂) в ккал/мол	D(R — ONO) в ккал/мол	D(RO — NO) в ккал/мол
Метил	53,7	56,2	38,9
Этил	56,1	57,8	38,4
n. Пропил	59,7	61,0	39,6
n. Бутил	61,0	—	37

Возможность получения β-нитроперфторалкилнитритов в газовой фазе при повышенной температуре, показанная в данной работе, говорит о сравнительно большей прочности связи O₂NRO — NO в этих соединениях. Однако, как и в алкилнитритах, эта связь по сравнению с другими (R — ONO или R — NO₂) в молекуле нитрита остается наиболее слабой. Этот факт подтверждается тем, что в масс-спектре нитроперфторэтилнитрита ион NO с массовым числом 30 является максимальным.

Гетеролитическая диссоциация нитротетрафторэтилнитрита может осуществляться с образованием нитрозил-катиона. В соответствии с этим гидролиз нитрита, протекающий быстро с самопроизвольным выделением тепла, может быть представлен рядом последующих реакций, включающих в себя первоначальное отщепление частицы NO⁺.

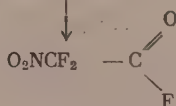
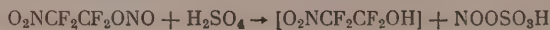


Аналогичным образом протекает образование эфиров при взаимодействии β-нитроперфторалкилнитритов со спиртами



Отношение β-нитротетрафторэтилнитрита к кислотам близко примыкает к превращениям этого типа и является косвенным доказательством предложенного механизма реакции.

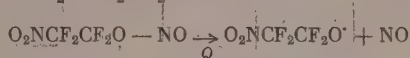
При взаимодействии с сильными кислотами, такими как серная или хлорсульфоновая, нитроперфторэтилнитрит количественно превращается во фторангидрид нитродифторуксусной кислоты. Реакция протекает также, как при гидролизе, с отрывом и последующим замещением частицы NO на водород кислоты:



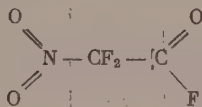
Образовавшийся β-нитротетрафторэтиловый спирт с выделением фтористого водорода самопроизвольно превращается во фторангидрид нитродифторуксусной кислоты. Реакция приводит только к получению фторангидрида, так как в реакционной среде отсутствуют необходимые элементы для гидролиза в дифторнитроуксусную кислоту. С более слабыми кислотами образование фторангидрида из нитронитритов идет с меньшим выходом; с уксусной кислотой эта реакция не имеет места.

Естественно, что пиролиз β-нитроперфторалкилнитритов осуществляется по гомолитическому механизму. В результате нагревания паров нитро-

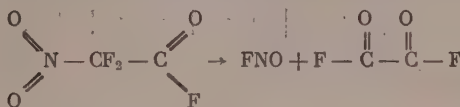
нитрита при 250° происходит разрыв наиболее слабой связи с образованием радикалов NO и $O_2NCF_2CF_2O$



Радикал $O_2NCF_2CF_2O$ может, выделив карбонил фторид, превратиться в другой радикал, как это происходит при фотоокислении перфторуглеродов, либо стабилизироваться при помощи выделения атома фтора, который, соединяясь с NO, образует фтористый нитрозил. В результате стабилизации радикал $O_2NCF_2CF_2O$ превращается во фторангидрид дифторнитроуксусной кислоты.



В условиях пиролиза происходит дальнейшая деструкция образовавшегося фторангидрида. В этом случае мыслимы два механизма: непосредственный отрыв частиц фтористого нитрозила либо отрыв



группы NO_2 и ряд последующих реакций, приводящих к получению оксалилфторида путем расщепления образовавшегося нитрита.

Определение констант диссоциации по методу измерения электропроводности растворов показало, что дифторнитроуксусная кислота является более сильной кислотой, чем трифторуксусная:

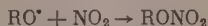
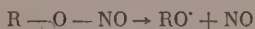
$$K_c NO_2 CF_2 COOH = 97\,000 \cdot 10^{-5}; \quad K_c CF_3 COOH = 50\,000 \cdot 10^{-5}$$

$$K_c CCl_3 COOH = 21\,000 \cdot 10^{-5}; \quad K_c CH_3 COOH = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Таким образом, замена атома фтора на нитрогруппу почти вдвое увеличивает способность кислоты к ионизации. Константа диссоциации нитроперфторпропионовой кислоты $K_c = 1875 \cdot 10^{-5}$.

Рассмотрение реакций нитрования фторолефинов и незамещенных олефинов двуокисью азота приводит к убеждению о сходстве в химическом характере этих реакций. Обе реакции в неполярных растворителях и в газовой фазе протекают по радикальному механизму. Это подтверждается условиями, в которых осуществляются эти процессы, и образованием ряда основных и побочных продуктов реакции, которые удается выделить при нитровании фторолефинов. Аналогичные продукты при нитровании незамещенных олефинов подвергаются деструкции и изомеризации (алкилнитриты в газовой фазе и нитроалкилнитрозосоединения).

Образование нитронитратов при нитровании олефинов обычно объясняют окислением первоначально образующихся нитронитритов. Материалы, полученные при изучении нитрования φ -олефинов, допускают возможность другого механизма окисления нитронитритов, состоящего в распаде нитронитритов на алкоксирадикалы и окись азота с последующей рекомбинацией алкоксирадикалов с частицей NO_2 .



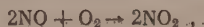
Прямое окисление нитронитритов газообразным кислородом, как это показано нами на примерах окисления β -нитроперфторпропил и β -нитроперфторизобутилнитритов, представляет трудно осуществимую и энерги-

Таблица 2

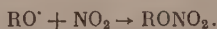
Формула вещества	Т. кип. в °C (р в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено в %		Вычислено в %	
				F	N	F	N
$O_2NCF_2 - COOH$	80 (31)	1,438	1,3670	22,9	8,5	21,5	7,9
$CF_2 - CF(NO_2)COOH$	119	1,638	1,3560	39,8	7,3	39,2	7,5
$(CF_3)_2C(NO_2) - COOH$	151 (40)	—	—	42,5	—	40,5	—
$CF_3CF(NO_2)CF_2ONO_2$	72–73	1,673	1,3130	43,2	10,5	44,2	10,8
$O_2N - CF - CONH_2$	154 (11)	—	—	39,5	14,3	40	14,7
$CF_3 - CF(NO_2) - COOC_2H_5$	117,5	1,412	1,3470	33,9	6,0	34,6	6,4
$O_2NCF_2 - COOCH_3$	53 (100)	1,379	1,3567	23,8	9,7	24,5	9,0
$O_2NCF_2 - COCl$	52	1,508	1,3581	24,3	8,7	23,8	8,8
$(O_2NCF_2CO)_2O$	63 (35)	1,582	1,3590	28,6	—	28,8	—
O_2NCF_2CN	27	1,401	1,3229	28,8	24,0	31,0	23,0
$(CF_3)_2C(NO_2) - COOC_2H_5$	134	1,441	1,3362	40,2	5,2	40,3	4,9
$CF_3CF(NO_2)COCl$	37	1,659	1,3502	37,0	6,31	36,3	6,68
$CF_3CF(NO_2)CON(C_2H_5)_2$	149	1,368	1,3715	31,1	11,2	30,9	11,3
$O_2N(CF_3)_2NO_2$	110 (48)	1,798	1,3410	50,4	8,5	51,8	9,6
$O_2NCF_2CF_2NO$	23–24	1,505*	1,290*	44,2	15,83	44,3	15,9
O_2NCF_2COF	15	1,512**	1,302**	39,0	—	40,0	—
$CF_3 - CF(NO_2)COF$	35	1,544	1,3133	49	7,69	49,2	7,27

* d_4^0 , n_D^0 , ** d_4^{14} , n_D^{14} .

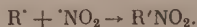
чески невыгодную реакцию. Основная роль добавок кислорода при нитровании обычных олефинов, о которой упоминается в работах Леви и Скейфа [13], состоит, вероятно, в регенерации двуокиси азота из окиси азота



Таким же образом можно представить себе и механизм образования нитратов при нитровании парафиновых углеводородов

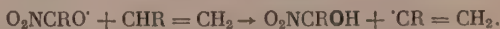


При нитровании парафиновых углеводородов в газовой фазе при повышенной температуре стабилизация алкоксильного радикала происходит также с выделением формальдегида. Образующийся новый радикал рекомбинирует с частицей NO_2 , в результате чего получается нитросоединение с меньшим количеством атомов углерода, чем в исходном веществе



При газофазном нитровании олефинов, очевидно, можно ожидать также образования продуктов нитрования с меньшим количеством атомов углерода, чем в исходном олефине.

Одновременно алкоксирадикал может взаимодействовать с олефином, отрывая атом водорода и образуя спирт



В результате взаимодействия винильного радикала с NO_2 образуются продукты заместительного нитрования и нитроспирты. Вследствие высокой прочности связи $C - F$ соударение нитроперфторалкильного радикала с исходным фторолефином не приводит к образованию продуктов заме-

стительного нитрования. Результаты настоящего исследования показывают, что важным фактором ориентации реагирующих компонентов в реакции нитрования фторолефинов являются стабильность промежуточных радикалов, а также полярность фторолефинов и радикалоподобной частицы NO_2 . Представления о полярности радикалов, введенные впервые Уотерсом [14] и развитые затем в работах Караша [16], Вейса [17], Долгопlossка [18] и др. и изучение ее роли в радикальных процессах, несомненно заслуживают внимания и нуждаются в дальнейшей разработке.

Поступило
9.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунынец и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 262.
2. И. Л. Кнунынец, А. М. Щекотихин и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 282.
3. И. Л. Кнунынец и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 705.
4. И. Л. Кнунынец и Э. Г. Быховская, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 852.
5. Coffman, J. Org. Chem. 14, 747 (1949).
6. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, 2075.
7. H. Nass, A. Whitaker, Ам. пат. № 2447504 (1948); С. А. 43, 3024 (1949).
8. И. Л. Кнунынец и А. В. Фокин, ДАН 111, 1035 (1956).
9. И. Л. Кнунынец и А. В. Фокин, ДАН 112, 67 (1957).
10. R. N. Haszeldine, J. E. Osborn, J. Chem. Soc. 1956, 61.
11. N. Levy, C. Scaife, J. Chem. Soc. 1946, 1093.
12. А. И. Титов и А. Барышникова, ДАН 91, 1099 (1953).
13. А. И. Титов, Усп. хим. 21, 883 (1952).
14. J. W. Williams, J. Am. Chem. Soc. 58, 197 (1936).
15. P. Grey, Trans. Faraday Soc. 51, 1363 (1955).
16. M. S. Kharasch corp., J. Am. Chem. Soc. 64, 1621 (1942).
17. J. Weiss, Trans. Faraday Soc. 36, 856 (1940).
18. Б. А. Долгопlossк, Б. А. Ерусалимский, В. А. Кроль и Л. М. Романов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 810.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Д. А. КОЧКИН и В. Л. ВИНОГРАДОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

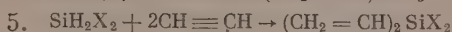
СООБЩЕНИЕ 3. ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛАЛКИЛХЛОРСИЛАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЦЕТИЛЕНА С ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ХЛОРСИЛАНАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ

Исследование свойств неопределенных кремнеорганических, в частности винильных $(\text{CH}_2 = \text{CH})_n\text{SiR}_{4-n}$ соединений, представляет определенный интерес ввиду склонности к реакциям полимеризации и присоединения различных веществ. Ранее нами была показана принципиальная возможность получения винилтрихлорсилана $\text{CH}_2 = \text{CHSiCl}_3$ и дивинилдихлорсилана $(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{SiCl}_2$ прямым синтезом, при пропускании хлористого винила над сплавом кремния и меди [1]. Несколько позже было описано получение винилметил $\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH}) - \text{SiCl}_2$ и винилэтилдихлорсиланов $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2 = \text{CH}) - \text{SiCl}_2$ взаимодействием ацетиленов и соответствующих алкилдихлорсиланов в присутствии платины на угле, платины на окиси алюминия и палладия на окиси алюминия [2]. Имеется также единственное указание Бэркхарда и Крибля о возможности присоединения ацетиленов к хлорсилану [3]. Недавно опубликованы патентные данные, указывающие также на возможность взаимодействия ацетиленов с некоторыми водородсодержащими галоидсиланами с применением платины на диспергированном угле [4], но выходы, природа полученных соединений и условия синтеза автором не указываются. Нам казалось целесообразным детально изучить реакцию винилирования водородсодержащих алкилгалоидсиланов. В настоящем сообщении описано, на примере взаимодействия метил- и этилдихлорсиланов с ацетиленом, получение винилалкилдихлорсиланов в различных условиях синтеза.

Наилучшими условиями винилирования является проведение реакции в присутствии палладия на окиси алюминия или углекислом кальции при температуре 130—170°. В качестве других катализаторов винилирования, кроме палладия, могут быть применены никель, эфират трехфтористого бора, платина на угле, окиси алюминия, углекислом кальции, силикагеле. В случае применения платинированного угля, рекомендуемого также и по патентным данным [1], синтез осуществляется с меньшим выходом. Винилирование в этом случае небезопасно ввиду присутствия в реакционной среде угля, который, как известно, разлагает ацетилен; это приводило в ряде наших синтезов к взрывам реакционной смеси.

Взаимодействие ацетиленов с водородсодержащими хлорсиланами можно представить следующими уравнениями:

1.
$$\begin{array}{ccc} \text{RSiX}_2 + \text{CH} \equiv \text{CH} & \rightarrow & \text{RSiX}_2, \text{ где } \text{X} = \text{галогид: Cl, Br, J, F} \\ | & & | \\ \text{H} & & \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$$
2.
$$\text{RSiH}_2\text{X} + 2\text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{R}(\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{SiX}$$
3.
$$\text{XSiH}_3 + 3\text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow (\text{CH}_2 = \text{CH})_3\text{SiX}$$

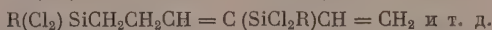
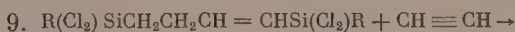
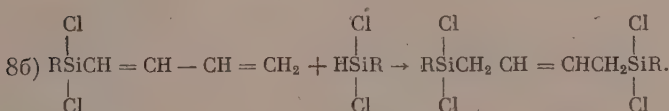
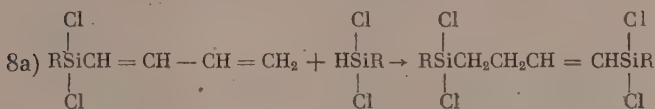
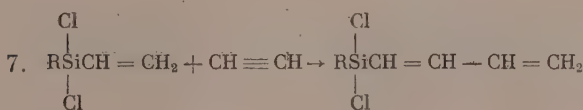
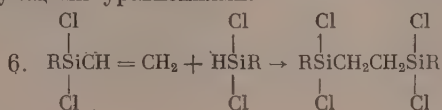


или в общем виде



где R—алкил, арил, галогид, $n < 4$.

Таким образом, оказывается возможным получать различные кремнеорганические соединения с несколькими винильными группами. Наряду с указанными продуктами образуются различные теломерные соединения. Так, при винилировании метил-, этил- и этилвинилдихлорсиланов нами выделены метил- и этилбутадиенилдихлорсиланы $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, диметилтетрахлор- и диэтилтетрахлордисилицэтаны $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, а также диметилтетрахлор- и диэтилтетрахлордисилицбутилены строения: $\text{CH}_3(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{Cl}_2)\text{C}_2\text{H}_5$. Образование этих теломерных продуктов можно представить следующими уравнениями:



Структура этилбутадиенилдихлорсилана была подтверждена синтезом триэтилбутилсилана(5). Синтез осуществлялся по схеме: $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{никель Ревеля}]{+\text{H}_2} \text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{+2\text{C}_2\text{H}_5, \text{MgBr}} (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$.

Винилметил- и винилэтилхлорсиланы и указанные выше соединения представляют собой подвижные жидкости с резким запахом, дымят на воздухе, легко гидролизуются водой; растворимы в эфире, бензоле, ацетоне и других растворителях. Винилметил- и винилэтилдихлорсиланы перегоняются без разложения при атмосферном давлении [2]. Метил-, этилбутадиендихлорсиланы, а также диметил- и диэтилтетрахлорбутилены перегоняются без изменения свойств только в вакууме. При нагревании полимеризуются с образованием термопластичных смолистых веществ. Высококипящие остатки винилирования представляют собой термопластичные, твердые соединения, вероятно высокомолекулярного строения.

Исходными соединениями для винилирования являлись метил- и этилдихлорсиланы, получаемые прямым синтезом [5], ставшие в настоящее время вполне доступным синтетическим сырьем. В качестве исходных

соединений могут быть рекомендованы также различные алкилсиланы строения $R_nSi(H)_{4-n}$, где R — алкил или арил или алкокси(арокси)-группы, различные силоксановые $R_2Si - O - SiR_2$ или силиламино-

соединения $R_2Si - NH - SiR_2$, т. е. соединения, содержащие подвижный водородный атом, некоторые представители которых были получены нами [6,7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Винилирование метилдихлорсилана. В автоклав объемом 1 л помещалось 345 г (3 г-мол) метилдихлорсилана (т. кип. 41,5°; d_4^{20} 1,1047). 1 г палладия на окиси алюминия с содержанием 0,5% палладия. Затем подавалось 60 л ацетилена*. Автоклав с продуктами реакции при постоянном вращении нагревался до 130—170° и выдерживался при этой температуре 1,5—2,0 ч. Начало реакции отмечается снижением давления в автоклаве. После охлаждения продукты реакции фракционировались на ректификационной колонке в 20 теоретических тарелок (с металлической насадкой). Из продуктов реакции были выделены следующие соединения: 1) 69,0 г (20 вес. %) метилдихлорсилана, не вошедшего в реакцию; 2) 101,9 г (выход 30,0% от теорет.) винилметилдихлорсилана: т. кип. 91° (742 мм); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 1,0868; найдено MR 33,33; вычислено для $C_3H_5SiCl_2$ MR 33,70 [2]; 3) 18,0 г метилбутадиенилдихлорсилана $CH_3(Cl_2)SiCH=CHCH=CH_2$; т. кип. 43—45,5° (11,0—11,5 мм); n_D^{20} 1,444; d_4^{20} 1,0917; найдено MR 41,77, вычислено для $C_5H_8SiCl_2$ MR 41,82

Найдено %: С 35,12; 35,56; Н 4,98; 4,91; Cl 42,01; 42,42; Si 16,90; 16,78
 $C_5H_8(Cl_2)SiCl_2$. Вычислено %: С 35,93; Н 4,82; Cl 42,44; Si 16,81

4) 49,8 г диметилтетрахлордисилилэтана $CH_3(Cl_2)SiCH_2CH_2Si(Cl_2)CH_3$; т. кип. 72—73,5° (9,0 мм); n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,2628; найдено MR 57,1; вычислено для $C_4H_{10}Si_2Cl_4$ MR 56,95

Найдено %: С 19,15; 19,20; Н 3,85; 3,73; Cl 54,48; 54,63; Si 21,89; 21,93
 $C_4H_{10}Si_2Cl_4$. Вычислено %: С 18,74; Н 3,90; Cl 55,47; Si 21,87

5) 22,6 г диметилтетрахлордисилилбутилена $CH_3(Cl_2)SiCH_2CH_2CH=CHSi(Cl_2)CH_3$; т. кип. 95° (16 мм); 100° (16,5 мм); n_D^{20} 1,4765; d_4^{20} 1,1954; найдено MR 65,74; вычислено для $C_6H_{12}Si_2Cl_4$ MR 66,76

Найдено %: С 25,12; 25,20; Н 4,35; 4,35; Cl 50,20; 50,75; Si 19,92; 19,82
 $C_6H_{12}Si_2Cl_4$. Вычислено %: С 25,52; Н 4,64; Cl 50,2; Si 19,92

6) 60,0 г (выход 17,7 вес. %) высококипящих продуктов — вязкой термоплавкой смолы.

2. Винилирование этилдихлорсилана. а) С применением палладия на окиси алюминия. Взято 344,0 г этилдихлорсилана, т. кип. 74—76° (756 мм); n_D^{20} 1,4129; d_4^{20} 1,0849. 65,5 л ацетилена и 1,5 г палладия на окиси алюминия с содержанием 0,5% палладия. Синтез проводился в условиях, описанных выше. После фракционирования продуктов реакции выделены следующие соединения: 1) 112,6 г этилдихлорсилана; 2) 91,0 г этилвинилдихлорсилана (выход 33,0% от теорет., считая на вошедший в реакцию этилдихлорсилан); т. кип. 118,5—119,5° (756); n_D^{20} 1,4385; d_4^{20} 1,0664; найдено MR 38,22; вычислено MR 38,89 [2].

* Алкилдихлорсиланы значительно растворяют газообразный ацетилен, что дает возможность вводить необходимое количество ацетилена.

3) $21\text{g C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; т. кип. $47,0^\circ$ (4,5 мм), 62° (11 мм), 65° (11,5 мм); n_D^{20} 1,4784; d_4^{20} 1,0783; найдено MR 47,16; вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SiCl}_2$ MR 46,46

Найдено %: С 39,45; 39,49; Н 5,76; 5,64; Cl 38,79; 38,64; Si 16,17; 16,39
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SiCl}_2$. Вычислено %: С 39,77; Н 5,57; Cl 39,1; Si 15,52

4) 35,02 г диэтилтетрахлордисилилэтана $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{C}_2\text{H}_5$; т. кип. $249-250^\circ$ (754 мм); $101-102^\circ$ (8 мм); n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,187. Литературные данные: т. кип. 249° (750 мм); n_D^{20} 1,4742; d_{25} 1,192 [3]; 5) 32,0 г диэтилтетрахлордисилилбутилена $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{Cl}_2)\text{C}_2\text{H}_5$; т. кип. $119-121^\circ$ (8,0 мм); n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 1,1910; Найдено MR 75,05; вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}_2\text{Cl}_4$ MR 75,00.

Найдено %: С 30,51; 30,39; Н 5,14; 5,29; Cl 44,73; 45,05; Si 18,07; 18,12
 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}_2\text{Cl}_4$. Вычислено %: С 30,97; Н 5,10; Cl 45,70; Si 18,10

6) 40,0 г высококипящих продуктов — вязкой, термоплавкой смолы.

б) С применением палладия на углекислом кальции. Взято 345,0 г этилдихлорсилана, 58,0 л ацетилена и 1,55 г палладия на углекислом кальции с содержанием 0,5% палладия. Синтез проводился в условиях, описанных выше. После фракционирования продуктов реакции были выделены соединения: 1) 100,0 г этилдихлорсилана; 2) 101,1 г (34,2% от теорет.) этилвинилдихлорсилана; т. кип. $118,5-119,5^\circ$ (756 мм); n_D^{20} 1,4385; d_4^{20} 1,0664; 3) 28,9 г этилбутадиенилдихлорсилана; т. кип. 74° (22 мм); n_D^{20} 1,4782; d_4^{20} 1,0790; 4) 48,9 г диэтилтетрахлордисилилэтана; (5) 42,0 г диэтилтетрахлордисилилбутилена $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{Cl}_2)\text{C}_2\text{H}_5$; т. кип. 120° (8,5 мм); n_D^{20} 1,4855; d_4^{20} 1,1910 и 65,0 г высококипящих продуктов.

3. Этилирование $\text{C}_2\text{H}_5(\text{Cl}_2)\text{SiCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. 18,0 г (0,1 г-моль) этилбутадиенилдихлорсилана, растворенного в 20 мл эфира, гидрировались при комнатной температуре над никелем Ренея до прекращения поглощения водорода. Поглощено ~ 4,3 л водорода (теоретическое количество 4,48 л). Продукты реакции разгонялись из колбы под вакуумом. Было выделено 9,6 г этилбутилдихлорсилана, которые этилировались избытком этилмагнийбромида в эфире. Из продуктов реакции после обработки водой, просушивания эфирного раствора над поташом и фракционирования выделялось 4,5 г вещества с т. кип. $189,0^\circ$ (748 мм); n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,7750, которое соответствовало триэтилбутилсилану. Литературные данные для $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Si}$: т. кип. $190,5-191,5^\circ$ (760 мм); $n_D^{25,4}$ 1,4322; $d_4^{25,4}$ 0,7742 [8]. Указанный метод пригоден для винилирования галоидсиланов строения $\text{H}_n\text{SiX}_{4-n}$, например HSiCl_3 , H_2SiCl_2 , HSiCl_3 .

ВЫВОДЫ

1. Разработана реакция винилирования водородсодержащих алкил-(арил) галоидсиланов взаимодействием их с ацетиленом.

2. Из продуктов реакции, помимо винилметил- и винилэтилдихлорсилана [2], выделены: метил- и этилбутадиенилдихлорсиланы, диметил- и диэтилтетрахлордисилилэтаны, а также диметил- и диэтилтетрахлордисилилбутилены.

3. Катализаторами винилирования являются катализаторы платино-палладиевой группы (металлы, кислоты и соли).

4. Реакция винилирования может осуществляться прерывным в автоклаве и непрерывным методом на установке, аналогичной применяемой для винилирования спиртов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 174.
 2. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, ДАН 109, 113 (1956); М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов, Д. А. Кочкин и В. Л. Виноградов, Авт. свид. (1956).
 3. С. А. Bugkhard, К. Н. Kriebble, J. Am. Chem. Soc., 69, 2687 (1947).
 4. G. H. Wagner, Ам. пат. 2637738 (1953); С. А. 48, 8254 (1954).
 5. К. А. Андрианов и Д. А. Кочкин, Авт. свид. № 71050 (1947); Бюлл. изобрет., № 4, 16 (1948); авт. свид. № 9517 (1949).
 6. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин и В. М. Рогов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1062.
 7. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, В. Л. Виноградов и В. А. Нетерман, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1269.
 8. A. Rygden, Z. Phys. Chem. 90, 243 (1915).
 9. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1151.
-

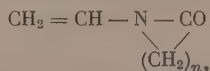
М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ
и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

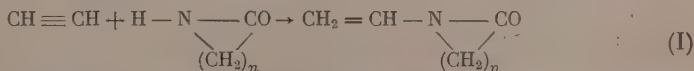
СООБЩЕНИЕ 9. СИНТЕЗ ВИНИЛЛАКТАМОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

В последнее время в химической литературе большое внимание уделяется синтезу и полимеризации азотсодержащих виниловых соединений. Существенное значение среди методов их получения занимает предложенная Фаворским и Шостаковским реакция прямого винилирования, осуществленная ими вначале на примере спиртов и фенолов [1]. Дальнейшая разработка этой реакции позволила синтезировать большое число ценных препаратов и является примером взаимного влияния работ русских ученых (Фаворский) и зарубежных (Реппе) на плодотворное развитие важной области органической химии.

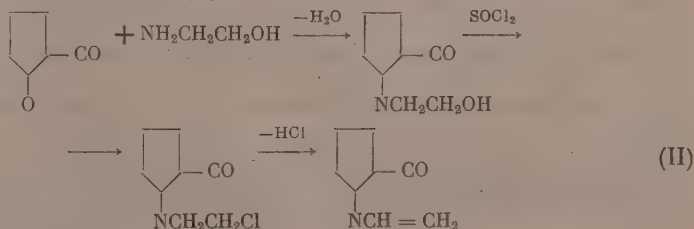
Среди виниловых соединений, содержащих винильную группировку при атоме азота, особое место занимают виниллактамы:



при $n=3$ винилпирролидон; при $n=4$ винилпиперидон* и при $n=5$ винилкапролактam. Указанные вещества могут быть получены взаимодействием ацетиленa и соответствующих лактамов



Ранее был описан синтез винилкапролактама из ацетиленa и капролактама, реакция проводилась в среде растворителей (толуол, винилбутиловый эфир, бензин), катализатором служила калиевая или натриевая соль исходного лактама [3,4]. В иностранной литературе из виниллактамов описан главным образом винилпирролидон, так как его полимеры находят широкое применение в медицине, косметике, текстильной промышленности и др. [5, 6]. Имеется также краткое указание о синтезе винилпиперидона [7]. Обычно винилпирролидон готовят винилированием пирролидона, но о проведении этой реакции имеются лишь самые общие сведения. В недавнее время предложено синтезировать винилпирролидон из бутиролактона и этаноламина [8]:

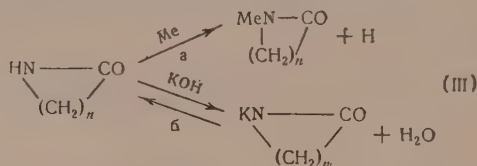


* Предыдущие 8 сообщений см. [2—4, 10, 12, 13, 15].

Последний метод представляет меньший интерес, так как включает большее число стадий и промежуточных продуктов. По патентным данным [5], винилирование пирролидона осуществлялось как в присутствии растворителей, так и без них; в качестве катализаторов рекомендуются гидроокиси, алкоголяты, или лактамов. Что касается химических свойств винилпирролидона, то в литературе описана лишь реакция полимеризации.

В данной работе подробно исследована реакция винилирования лактамов, изучены некоторые превращения синтезированных виниллактамов. Опыты проводились с пирролидоном и пиперидоном. Исходный капролактam является промышленным продуктом; α -пиперидон изготовлен и передан нам лабораторией элементоорганического синтеза *. Для получения винилпирролидона необходимый пирролидон синтезирован конденсацией бутиролактона с аммиаком по методу Шпета [17]. Установлено, что для успешного проведения реакции винилирования большое значение имеет подбор катализаторов и растворителей.

Как видно из табл. 1, общим и наиболее эффективным катализатором винилирования лактамов являются их щелочные соли, которые легко образуются при непосредственном взаимодействии лактама с металлическим натрием или калием (ур. III, а); последний является менее употребительным вследствие его легкой воспламеняемости.



Выход продуктов винилирования практически одинаков как с той, так и с другой солью и для различных представителей колеблется в пределах от 50 до 70 %.

Представляло также интерес выяснить возможность применения для синтеза виниллактамов такого катализатора как КОН, являющегося наиболее распространенным в аналогичных реакциях. В предыдущих работах [3, 4] отмечалось, что синтез винилкапролактама в присутствии едкого кали осуществиться не удалось. Детальное исследование показало, что на процесс винилирования отрицательное влияние оказывает вода, выделяющаяся при взаимодействии капролактама с КОН. Наличие воды либо способствует разрушению соли лактама (ур. III, б) при температуре винилирования, либо непосредственно влияет на нормальное течение реакции. Поэтому в данном случае не может быть использован общепринятый метод, по которому КОН и винилируемое соединение одновременно загружаются в автоклав. Необходимо предварительно нагреть КОН с лактамом, удалить образовавшуюся при этом воду и только затем вносить полученный катализатор в реакционную среду. Удаление воды производилось путем отгонки ее в виде азеотропных смесей. Для этой цели применялись бензол, толуол и др. Более эффективной оказалась отгонка воды с парами исходного лактама. Следует отметить, что и эта методика не для всех лактамов приводит к одинаковому результату. Наивысший выход виниллактама при применении катализатора, полученного на основе едкого кали, достигается в случае винилпирролидона, низкий — для винилпиперидона (табл. 1).

Другим весьма важным вопросом является выбор растворителя винилирования. Как уже отмечалось [4], винилирование капролактама проводилось в среде толуола, винилбутилового эфира, бензина, бутанола.

* За предоставление α -пиперидона приносим свою благодарность Р. Х. Фрейдлинной.

Недостатком этих растворителей является низкая растворяющая способность по отношению к ацетилену, вследствие чего необходимо многократно вводить в реакционную среду свежие порции ацетилена до полного его поглощения. Недавно Шостаковский, Прилежаева и Цымбал [9] при винилировании α -метилглюкозида предложили использовать диоксан, хорошо

Таблица 1

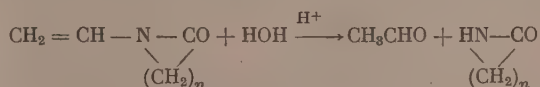
Выход виниллактамов в зависимости от способа получения катализатора

№ по пор.	Синтезируемый виниллактam	Выход виниллактама в %		
		катализатор получен из лактама и металлич. Na	катализатор получен нагреванием лактама и КОН	
			вода удалась отгонкой с исходн. лактамом	вода удалась отгонкой с толуолом
1	Винилпирролидон	60	52	33
2	Винилкапролактam	70	24	9
3	Винилпиперидон	50	12	5

растворяющий ацетилен и позволяющий тем самым вести реакцию в избытке последнего. Проведенные нами опыты показали, что и при винилировании лактамов применение диоксана исключает необходимость повторного введения ацетилена и значительно ускоряет течение процесса. Винилирование 0,7—0,9 мол лактама завершается за 10—12 ч вместо установленных 24—25 ч.

Полученные виниллактамы, за исключением винилпирролидона, кристаллические вещества с низкой температурой плавления; они гигроскопичны, растворимы в воде (легче всего растворяется винилпирролидон, труднее — винилкапролактam). Качественными реакциями на эти соединения являются: 1) взаимодействие с фуксинсернистой кислотой (медленное появление лиловой окраски) и 2) образование иодоформа при действии щелочи и йода. Последняя реакция используется не только в качественном, но и в количественном анализе виниллактамов [10].

Виниллактамы весьма реакционноспособные вещества, и могут участвовать как в ионных, так и свободно-радикальных реакциях. Сравнивая свойства виниллактамов со свойствами простых виниловых эфиров, подробно изученных Шостаковским с сотрудниками [11], следует отметить, что виниллактамы труднее активируются ионными агентами [12, 13] и легче вступают в реакции, протекающие по свободно-радикальному механизму. При взаимодействии с водой в присутствии кислот они гидролизуются, образуя ацетальдегид и лактам [12].



По скорости гидролиза виниллактамы можно расположить в следующий ряд:

Винилкапролактam > винилпирролидон > винилпиперидон

На примере винилкапролактама показано, что в присутствии кислых катализаторов виниллактамы присоединяют спирт [13], образуя алкоксиэтилиденлактамы с низким выходом. Эта реакция протекает значительно труднее, чем для простых виниловых эфиров.

Особый интерес представляют реакции полимеризации виниллактамов. Получающиеся полимеры растворимы не только в большинстве органиче-

ских растворителей, но и в воде. В последнем случае образуются коллоидные растворы. В литературе описана блочная полимеризация винилпирролидона [6], винилпиперидона и винилкапролактама [3, 4, 14] под влиянием H_2O_2 . Для винилпирролидона изучена также полимеризация в водных растворах [6].

В настоящей работе для сравнения приведены некоторые опыты по полимеризации винилпирролидона и винилкапролактама в водной среде (табл. 5). Из данных табл. 5 видно, что винилпирролидон полимеризуется легче, чем винилкапролактан. Так, например, в опыте № 1 выход поливинилпирролидона достигает 92%, при полимеризации винилкапролактама с таким же количеством инициатора и за то же время (опыт № 4) образуется всего лишь 45% полимерного продукта. Кроме того, как уже было показано, активный процесс полимеризации винилкапролактама протекает при температуре не ниже 100° (для винилпирролидона достаточно $50-60^\circ$), при более низкой температуре имеет место его гидролитический распад [15].

Дальнейшие исследования показали, что виниллактамы не образуют полимеров под влиянием перекиси бензоила при температуре $50-60^\circ$ (наиболее характерная температура для этого инициатора), но охотно полимеризуются в присутствии такого свободно-радикального катализатора, как динитрил азоизомасляной кислоты (табл. 2). В работе Брейтсбаха и Шмидта [16] приводятся некоторые кинетические данные по полимеризации винилпирролидона под влиянием этого инициатора, но имеющиеся сведения не являются полными, отсутствуют, например, указания о выходах полимера.

Таблица 2

Полимеризация виниллактамов в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,2% от веса мономера)

№ по пор.	Наименование виниллактама	Температура в $^\circ C$	Продолжительность в часах	Выход полимеров в %	Относит. вязкость (3%-ного водного раствора)
1	Винилпирролидон	80	24	46	2,57
2	Винилпиперидон	60	36	50	1,00
3	Винилкапролактан	60	36	79,6	1,21

На примере винилпирролидона показано, что с уменьшением количества динитрила возрастает относительная вязкость полученных полимеров (табл. 6). Виниллактамы не только склонны к собственно полимеризации, но и вступают в совместную полимеризацию с другими непредельными соединениями (метилметакрилатом, тиовиниловыми и винилалкильными эфирами).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез пирролидона. 258 г (3 г-мол) бутиролактона и 180 мл (5 г-мол) жидкого аммиака загружали в 2,5-л стальной вращающийся автоклав и нагревали при температуре $200-220^\circ$ в течение 15 ч (максимальное давление 40—50 атм). Непрореагировавший аммиак поглощали водой. Выгруженную реакционную массу перегоняли при $60-80^\circ$ мм для удаления растворенного в реакционной массе аммиака и воды (выделено 50 г воды). Остаток разгоняли в более глубоком вакууме. Получали 221,0 г пирролидона, т. кип. $120-124^\circ$ (10,5—11 мм); выход 87,7% и 20,5 г смолистого остатка. При охлаждении пирролидон превращается в прозрачные кри-

сталлы с т. пл. 22—24°. Литературные данные: т. кип. 100—105° (1 мм); т. пл. 23—24° [17].

Винилирование лактамов

1. Получение катализатора.

а) Из лактамов и едкого кали. В колбу с дефлегматором помещали 20 г лактама, растворенного в 40 мл толуола, 5—7 г порошкообразного едкого кали и нагревали на масляной бане так, чтобы азеотропная смесь толуола и воды отгонялась с небольшой скоростью. Продолжительность нагревания 4—5 ч, температура бани 110—160°. В тех случаях, когда вода удалялась с лактамом, в перегонную колбу помещали 60 г лактама, 5—7 г КОН и отгоняли 40—45 г лактама в вакууме (при 20—25 мм).

б) Из лактама и металлического Na. К устойчивой эмульсии натрия, полученной диспергированием натрия (2—2,5 г) в ксилоле (10 мл) в присутствии стабилизатора, добавляли 35 мл сухого диоксана, сюда же из капельной воронки добавляли по каплям при перемешивании 20 г лактама; реакция сопровождалась экзотермическим эффектом и заканчивалась через 3—4 мин.

2. Проведение винилирования. В автоклав емкостью 2,5 л помещали полученный по методу «а» или «б» катализатор, 80 г лактама и 100 мл сухого диоксана, затем под давлением 17—18 атм вводили ацетилен в количестве 17—18 л (примерно тройной избыток) и нагревали 10 ч (для винилкапролактама при 110—125°, для винилпирролидона и винилпиперидона при 150—160°). Продукт реакции экстрагировали сухим эфиром (~1 л), из эфирных экстракций удаляли растворитель, а остаток перегоняли в вакууме. Винилирование лактамов производилось и в среде толуола (выходы существенно не изменяются). В этом случае методи-

Таблица 3

Константы полученных виниллактамов

№ по пор.	Наименование виниллактама	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	Т. пл. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	M _R		Литературные данные
						найдено	вычислено	
1	Винилпирролидон	65—66 (1—1,5) 71—72 (2,5) 75—76 (3) 94—94,5 (6,5)	—	n_D^{20} 1,5117	d_4^{20} 1,0458	31,86	31,29	Т. кип. 94—96° (13—14 мм) [5] n_D^{25} 1,5120
2	Винилпиперидон		45 (в зап. капилляр.)	—	—	—	—	Т. кип. 125—126° (25 мм) Т. пл. 42—48° [7]
3	Винилкапролактam	95—95,5 (4) 129—130 (20,5)	34—35	n_D^{20} 1,5133 n_D^{40} 1,5051	d_4^{20} 1,0287 d_4^{40} 1,0084	40,89	40,43	Т. кип. 125—128 (21 мм) [5]

ка отличается тем, что в автоклав, содержащий катализатор, лактам и растворитель, вводили ацетилен (обычно не более 8—9 л), нагревали до полного его поглощения, охлаждали, повторно вводили ацетилен и опять нагревали. Так поступали до тех пор, пока практически не прекращалось поглощение ацетилена. Константы полученных виниллактамов представлены в табл. 3, выходы в табл. 1.

Гидролиз виниллактамов

Гидролиз осуществлялся под влиянием H_2SO_4 . Условия реакции для винилкапролактама и винилпирролидона изучались ранее [10]. Ниже приводим данные относительно гидролиза винилпиперидона. Навеску винилпиперидона (0,1—0,2 г), 20 мл серной кислоты, необходимой концентрации, и 25 мл 0,2 N раствора бисульфита натрия вносили в коническую колбу с притрифованной пробкой и помещали в термостат, где выдерживали в течение определенного промежутка времени. Не вошедший в реакцию бисульфит натрия оттитровывали 0,1N раствором йода. В аналогичных условиях проводили контрольный опыт. Полученные результаты сведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты количественного определения винилпиперидона методом гидролиза (титрование бисульфитом натрия)

№ опыта	Концентрация H_2SO_4 в %	Условия гидролиза		Найдено винилпиперидона в %
		температура в °C	продолжит. в мин	
1	2	23—25	30	69,9; 69,9
2	2	40—42	30	89,8; 93,2
3	5	23—25	30	78,4; 80,2
4	5	40—42	30	94; 94,4
5	10	23—25	30	81,2; 85,1
6	10	40—42	30	95,9; 97,4
7	10	40—42	60	98,7; 99,9

Полимеризация винилпирролидона и винилкапролактама в водных растворах

В колбу с мешалкой помещали 33%-ный водный раствор виниллактама, необходимое количество перекиси водорода и водного раствора аммиака.

Таблица 5

Полимеризация 33%-ных водных растворов виниллактамов (инициатор H_2O_2 , активатор NH_3 — 0,3% от взятого мономера)

№ по пор.	Наименование виниллактама	Колич. взятого мономера в г	Колич. H_2O_2 в % к мономеру	Температура реакции в °C	Продолжительность реакц. в часах	Выход полимера в %	Относительная вязкость 3%-ных водных растворов при 25°
1	Винилпирролидон	40	1,7	50—60	5	92,1	2,811
2	»	20	2,1	50—60	2	77,2	2,431
3	»	40	3,1	50—60	3	95	1,582
4	Винилкапролактam	10	1,7	101—102*	6	45,5	1,400
5	»	10	2,3	99—101*	6	50,0	1,465
6	»	10	2,7	101—102*	6	40,0	1,322

* В этих опытах температура реакционной массы близка; температура внешней бани различается на 25° (в опытах № 5 и 6 температура бани 127—130°; в опытах № 4 и 6 температура 153—155°).

Реакционную массу нагревали на водяной бане, по охлаждении отгоняли воду при пониженном давлении (30—40 мм), а полученный полимер пересаждали эфиром из спиртового раствора и сушили в вакууме до постоянного веса. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Полимеризация виниллактамов под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты

Для примера приводим описание одного из опытов. Ампулу, содержащую 4,75 г свежеперегнанного винилпирролидона и 0,0478 г динитрила азоизомасляной кислоты, помещали в термостат с температурой 79—81° и выдерживали в течение 24 ч. Полученный полимер растворяли в 6 мл сухого этанола, осаждали 50 мл сухого эфира, отделяли от растворителей, промывали четырехкратно эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса; выход 56,3%; $\eta_{\text{отн}}^{25}$ 3%-ного водного раствора 2,419. Из эфирно-спиртовых экстракций после отделения полимера выделено 1,45 г мономера и 0,28 г смолистого остатка. Аналогично проводили и другие опыты по полимеризации. Результаты сведены в табл. 6.

Таблица 6

Полимеризация винилпирролидона
(катализатор динитрил азоизомасляной кислоты, температура 80°,
продолжительность 24 г)

№ опыта	Количество взятого катализатора в % к взятому мономеру	Выход полимера в %	Выделено мономера в %	Относительная вязкость 3%-ных растворов полимера
1	1	56,3	31,4	2,419
2	0,2	45,9	40,8	2,570
3	0,1	48,7	41,3	3,001
4	0,05	46,6	45,8	3,194

Совместная полимеризация винилпиперидона и метилового эфира метакриловой кислоты

Сополимеризация проводилась в ампулах при нагревании в течение 36 ч при 60° в присутствии 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты. Полученные сополимеры, представлявшие собой твердые вещества, дважды переосаждались петролейным эфиром (по 150 мл) из бензольного раствора (по 15 мл). Основная характеристика представлена в табл. 7.

Таблица 7

Результаты сополимеризации винилпиперидона (впп) с метиловым эфиром метакриловой кислоты (мма)

Взято в мол. %		Выход в %	Относительная вязкость*	Содерж. N в сополимере %	Число звеньев в мол. %	
впп	мма				впп	мма
30	70	83,3	1,74	1,96	14,8	5,2
50	50	70,2	—	2,00		
				4,16	30,7	69,3
				3,97		

* Относительная вязкость измерялась при 20° для растворов, содержащих 1 г полимера в 100 мл C_6H_6 .

ВЫВОДЫ

1. Изучалась реакция винилирования лактамов на примере пирролидона, пиперидона и капролактама. Катализаторами винилирования являлись щелочные соли лактамов. Показано, что наиболее удобным методом приготовления соли является непосредственное взаимодействие лактамов с щелочными металлами. Найдено, что вода отрицательно действует на ход винилирования.

2. Показано, что винилпиперидон, так же как и другие виниллактамы, гидролизруется в кислой среде; найдены оптимальные условия гидролиза.

3. Проведена полимеризация виниллактамов под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты, а также под влиянием H_2O_2 в водном растворе. Проведена совместная полимеризация винилпиперидона с метиловым эфиром метакриловой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1948).
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская; Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1406; ЖПХ 30, 324 (1957).
3. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Медзыховская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 632.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 690.
5. Франц. пат. 865354; С. 1941, 2, 2735; Ам. пат. 2317804, 1943 С. А. 1943, 6057.
6. W. Reppe, Polyvinyl Pyrolidon, Берлин, 1954.
7. R. I. Longley, W. S. Emerson, J. Am. Chem. Soc. 74, 2012 (1952).
8. B. Puetzer, L. Katz, L. Horwitz, J. Am. Chem. Soc. 74, 4959 (1952).
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Л. В. Цымбал, ДАН 99 (1954).
10. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 615.
11. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры. М., Изд. АН СССР, 1952.
12. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 689.
13. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ 24, 1576 (1954).
14. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская и Е. С. Моргунова, ВХО, вып. 3, 5 (1955).
15. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 108.
16. I. W. Breitenbach, A. Schmidt, Monats. 83, 833 (1952).
17. E. Späth, S. Lintner Ber. 69, 2728 (1936).

С. Н. УШАКОВ и С. С. ИВАНОВ

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛА С ВИНИЛФОРМИАТОМ

Совместная полимеризация дивинила со сложными виниловыми эфирами представляет интерес ввиду открываемой ею возможности модификации свойств полимера дивинила. Однако, вследствие незначительных скоростей реакции сополимеризации в углеводородной среде и возможности гидролиза в эмульсии, получение сополимеров дивинила со сложными виниловыми эфирами до последнего времени считалось невозможным. Особый интерес представляет сополимеризация дивинила с винилформиатом, легкая омыляемость которого в полимерной цепи [1] дает основание предполагать, что сополимер дивинила с винилформиатом легко может быть омылен, образуя каучукоподобный продукт со свободными гидроксильными группами, изменение содержания которых окажет определенное влияние на его физико-механические свойства. В настоящей работе предпринята попытка провести совместную полимеризацию дивинила с винилформиатом в массе мономеров с применением окислительно-восстановительной системы.

Вопросы полимеризации в гомогенной углеводородной среде под влиянием окислительно-восстановительных систем освещены в литературе очень мало. Керп [2] установил, что соли металлов ускоряют полимеризацию непредельных соединений в присутствии перекиси бензоила, бензоила и других восстановителей. Медведев с сотрудниками [3] отметили ускорение процесса полимеризации, инициируемого перекисями, в присутствии некоторых аминов и кетонов. Долгопоск, Тинякова и Рабинович [4] показали возможность применения для полимеризации в гомогенной углеводородной среде окислительно-восстановительной системы, состоящей из гидроперекиси изопропилбензола, диоксималеиновой кислоты и нафтената железа. Уолл [5] установил, что весьма активной для полимеризации является система, состоящая из перекисей и солей железа в комбинации с углеводами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дивинил предварительно очищался от псевдобутиленов однохлористой медью [6, 7] и последующей перегонкой и пропусканием через систему склянок с 10%-ной серной кислотой, дистиллированной водой и колонок с твердой щелочью и хлористым кальцием. Винилформиат синтезировался жидкофазным способом [8]. Мономер имел постоянную точку кипения 46° (с колебаниями в $0,1^\circ$); d_4^{20} 0,9582; n_D^{20} 1,3845; содержание мономера 99,9%, перед использованием для полимеризации отгонялся от ингибитора (гидрохинона). Для сополимеризации использовалась система, содержащая гидроперекись изопропилбензола (0,3%), диоксималеиновую кислоту с двумя молекулами кристаллизационной воды (0,3%) и нафтенат железа (Fe^{++}) (0,2 мол на 1 мол гидроперекиси изопропилбензола).

Гидроперекись изопропилбензола содержала 77% чистого продукта; ее активность (по содержанию чистой гидроперекиси) контролировалась йодометрическим титрованием. Нафтенат железа, выбранный вследствие

Таблица 1

Состав сополимеров дивинила (M_1) с винилформиагом (M_2)

Инициаторы полимеризации	Температура в °С	M ₁ : M ₂	Время сополиме- ризации в часах	Выход в %	Анализ сополимеров в %			Состав сополимера в мол. %						Непрореаги- ровано моно- меров в мол. %		Моллярная доля M ₂ в смеси моно- меров
					С	Н	О	органич. соединение			омыление 0,1N NaOH					
								m ₁	m ₂		m ₁	m ₂				
														M ₁	M ₂	
Перекись бензоила (0,2%)	120	1 : 1	400	17,4	84,9	11,0	4,1	92,0	8,0	91,0	9,0	34,0	48,6	0,08	0,7	
Гидроперекись изопропилбензола (0,3%) + бен- золи (0,3%) + нафтенат железа (0,2 мол на 1 мол гидроперекиси)	120	1 : 1	300	10,9	79,45	14,07	9,48	80,5	19,5	—	—	—	41,2	47,8	0,195	0,5
		1 : 4	300	Не заполимеризо- валась		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8
		4 : 1	72	7,4	83,16	14,02	5,82	88,5	11,5	—	—	—	73,5	19,2	0,115	0,2
ДОМК (0,3%) + гидроперекись изопропилбен- зола (0,3) + нафтенат железа (0,2 мол на 1 мол гидроперекиси)	65 85 85	4 : 1	300	16,2	83,1	11,0	5,9	88,3	11,7	86,9	13,1	65,7	18,1	0,117	0,2	
		4 : 1	140	12,0	81,5	11,1	7,4	84,8	15,2	84,0	16,0	69,8	18,2	0,152	0,2	
		1 : 1	150	9,7	82,6	10,9	6,5	87,4	12,6	87,0	13,0	41,5	48,8	0,126	0,5	
Диэтиловый эфир ДОМК (0,3%) + гидроперекись изопропилбензола (0,3%) + нафтенат железа (0,2 мол на 1 мол гидроперекиси)	85	1 : 1	100	10,1	79,8	10,7	9,5	81,1	18,9	80,7	19,3	41,8	48,1	0,189	0,5	

хорошей растворимости в углеводородах, готовился из нафтенowych кислот мылонафта с молекулярным весом 200—205. Диоксималеиновая кислота и ее диэтиловый эфир синтезировались окислением винной кислоты перекисью водорода [9—12].

Сополимеризация проводилась в массе мономеров. Предварительно очищенные и свежеперегнанные мономеры загружались в ампулы различной емкости (от 10 до 120 мл). В сухие и специально очищенные (промытые хромовой смесью и продукты острым паром) ампулы добавлялась диоксималеиновая кислота (ДОМК) или бензоин (0,3%). Затем при охлаждении твердой двуокисью углерода в ампулу вводилось рассчитанное количество дивинила. Ампула вновь взвешивалась и тонкой стеклянной палочкой с желобком на конце в ампулу вводилось отвешенное количество нафтената железа. После добавления винилформиата, пипеткой с длинным капиллярным концом вводилось взвешенное количество гидроперекиси изопропилбензола. Ампулы в охлажденном виде запаивались и ставились на сополимеризацию в предохранительных металлических чехлах.

В присутствии перекиси бензоила (0,2%) сополимер удалось получить путем длительного нагревания смеси мономеров при 120° в молярном соотношении дивинила (M_1) к винилформиату (M_2), равном 1 : 1, в течение 400 ч. Сополимер представляет собой мягкую белую эластичную массу с желтоватым оттенком; он хорошо растворим в бензоле, хуже — в бензине и эфире и не растворим в ацетоне; в хлороформе набухает; из бензольного раствора осаждается метанолом и этанолом. Состав сополимера представлен в табл. 1.

При значительном преобладании винилформиата ($M_1 : M_2 = 1 : 4$ и меньше) сополимеризация не имела места даже при 120°. Отмечено, что сополимеризация протекает быстрее при молярном соотношении $M_1 : M_2 = 4 : 1$ (72 ч) и замедляется по мере увеличения содержания винилформиата в исходной смеси. При молярном соотношении $M_1 : M_2 = 1 : 1$ реакция сополимеризации протекает примерно в 4 раза медленнее (300 ч).

Более эффективной оказалась система, состоящая из диоксималеиновой кислоты (и ее диэтилового эфира), гидроперекиси изопропилбензола и нафтената железа. Однако при комнатной температуре в присутствии этой системы сополимеризация дивинила с винилформиатом не наблюдалась даже при длительном встряхивании смеси мономеров. При 65° заметное изменение вязкости и образование вязкой, липкой, текучей массы в ампулах наблюдалось уже через 100 ч. При повышенных температурах (85, 120°) скорость сополимеризации соответственно возрастала. Таким образом, применение диоксималеиновой кислоты и ее диэтилового эфира вместо бензоина ведет к более быстрому протеканию процесса сополимеризации. Максимальный выход сополимера получен при молярном соотношении $M_1 : M_2 = 2 : 1$ (за 50 ч — 18,5%). Состав сополимеров приведен в табл. 1 и 2.

Полученные продукты не являются смесью поливинилформиата с полибутадиеном; они хорошо растворимы в бензоле и совершенно не растворимы в ацетоне и хлороформе даже при длительной экстракции при температурах их кипения. Как известно, поливинилформиат растворим в ацетоне и хлороформе и не растворим в бензоле. Омыление этих сополимеров водной или спиртовой 0,1 N NaOH в течение 10 ч при 60—80° не приводило к выделению поливинилового спирта, как это имело бы место для поливинилформиата.

Заполимеризованные в ампулах продукты всегда имели вид прозрачной, густой, вязкой, текучей жидкости и представляли собой гомогенный раствор сополимера в смеси мономеров. Осажденные и высушенные образцы сополимеров представляли собой белые, эластичные, каучукоподобные массы с легким желтоватым или коричневым оттенком.

Показатели характеристической вязкости бензольных растворов.

Таблица 2

Состав и характеристические вязкости сополимеров, полученных с участием окислительно-восстановительной системы: диоксималеиновая кислота + гидроперекись изопропилбензола + нафтенат железа

Состав окислительно-восстановительной системы	Температура в °C	M_1 M_2	Время сополимериз. в часах	Выход сополимера в %	Анализ сополимера в %			Состав сополимеров в мол. %				Непрореагировало мономеров в мол. %		Характеристическая вязкость $[\eta]$
					C	H	O	органич. сожжение		омыление 0,1 N NaOH		M_1	M_2	
								m_1	m_2	m_1	m_2			
Диоксималеиновая кислота + гидроперекись изопропилбензола + нафтенат железа	120	1:1	50	11,0	83,2	10,8	6,0	88,8	11,2	88,6	11,4	40,2	48,7	1,63
	120	2:1	50	18,5	84,6	11,0	4,4	91,5	8,3	92,7	7,3	49,7	31,8	4,57
	120	4:1	50	16,2	84,8	11,0	4,2	91,6	8,4	93,3	6,7	65,1	18,6	3,03

Таблица 3

Сравнительное влияние химической природы радикала, связанного с железом, на состав и характеристическую вязкость сополимеров

Природа R, связанного с железом	M ₁ : M ₂	Время сополимеризации в часах	Степень превращения в %	Анализ сополимера по органическому сожжению в %			Содержание мономерных групп в сополимере в мол. %				Характеристическая вязкость [η]
				C	H	O	по данным органического сожжения		по данным омыления		
							дивинил	винил-формат	дивинил	винил-формат	
Нафтенат	2 : 1	50	18,5	84,6	11,0	4,4	91,5	8,5	92,7	7,3	4,57
Стеарат	2 : 1	50	88,2	79,1	10,8	10,1	80,1	19,9	78,2	21,8	4,10
Нафтенат	4 : 1	50	16,2	84,8	11,0	4,2	91,6	8,4	93,3	6,7	3,03
Стеарат	4 : 1	50	82,0	82,9	10,7	6,4	88,0	12,0	86,8	13,2	3,10

Таблица 4

Состав и характеристические вязкости фракций сополимера

№ фракций	Анализ сополимера в %			Содержание мономеров в сополимере в мол. %		Характеристическая вязкость $[\eta]$
	C	H	O	дивинил (M_1)	винилформат (M_2)	
Исходный сополимер	82,9	10,7	6,4	88,0	12,0	3,03
I	82,2	10,6	7,2	86,4	13,6	2,9
II	83,8	11,0	5,0	89,8	10,2	2,1
III	81,6	10,9	7,5	85,2	14,8	1,8
IV	82,8	11,0	6,2	87,6	12,4	1,3
V	83,1	10,8	6,1	88,4	11,6	0,95
VI	81,7	9,6	8,7	85,4	14,6	0,68

(табл. 2) показывают, что полученные сополимеры имели значительный молекулярный вес. Наибольшее значение характеристической вязкости имеет сополимер, полученный при молярном соотношении $M_1 : M_2 = 2 : 1$.

Применение стеарата железа вместо наftenата показало, что, несмотря на его плохую растворимость в смеси мономеров, процесс сополимеризации протекал значительно быстрее, чем с наftenатом железа, а выход сополимера соответственно возрастал с 16,2 до 88,2 % (табл. 3).

Заметно также некоторое повышение содержания винилформиата в сополимере. Следует полагать, что природа радикала, с которым связано железо, играет в процессах полимеризации определенную роль.

Сополимер, полученный при молярном соотношении дивинила к винилформиату $M_1 : M_2 = 4 : 1$ при 120° в присутствии диоксималеиновой кислоты, гидроперекиси изопропилбензола и стеарата железа, был подвергнут фракционированию методом осаждения при постоянной температуре (20°) и перемешивании. Состав и характеристическая вязкость выделенных фракций представлены в табл. 4. Данные табл. 4 показывают, что при фракционировании происходит распределение фракций по молекулярному весу (химический состав фракций практически не меняется).

Определение констант сополимеризации производилось графическим путем (методом подобранной кривой) по данным опытов, представленных в табл. 5.

Сополимеризации подвергались смеси мономеров в восьми различных молярных соотношениях. Выделялись и анализировались сополимеры, полученные в начальной стадии конверсии. Расчет состава сополимера производился по дифференциальному уравнению состава сополимера Майо и Льюиса [13, 14]

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}.$$

Таблица 5

Состав сополимеров и константы сополимеризации

Окислительно-восстановительная система	Температура в °С	$M_1 : M_2$	Время сополимеризации в часах	Выход в %	Анализ сополимера в %			Состав сополимера в мол. %					Непрореагировало мономеров в мол. 10 ³		Молярная доля m_2 в сополимере	Молярная доля M_2 в смеси мономеров	r_1	r_2
					C	H	O	органич. сожжение	омыление 0,1N NaOH									
									m_1	m_2	m_3	M_1	M_2					
Диоксималеиновая кислота + гидроперекись изопропилбензола + нафтенат железа	85	1:2	300	4,1	80,3	10,7	9,0	75,8	24,2	75,6	24,4	30,3	65,7	0,24	0,67	5,0 ± 0,1	0,2 ± 0,05	
	85	1:1	80	5,3	84,5	11,0	7,5	85,1	14,9	83,6	16,4	45,5	49,2	0,15	0,50			
	85	1:4	450	3,8	88,1	8,2	23,7	53,7	46,3	53,8	46,2	47,9	78,2	0,46	0,80			
	85	1:9	500	2,6	60,2	7,0	32,8	35,2	64,8	35,4	64,6	9,1	88,3	0,65	0,90			
	85	2:1	50	4,9	82,8	6,4	10,8	87,7	12,3	87,5	12,5	62,4	32,7	0,125	0,33			
	85	4:1	50	5,0	83,9	11,0	5,0	89,9	10,1	89,0	11,0	75,5	19,5	0,10	0,20			
	85	9:1	50	3,8	86,8	5,8	7,4	95,9	4,1	95,6	4,4	86,4	9,8	0,04	0,40			
	85	29:1	48	5,6	87,2	5,7	7,1	96,7	3,3	96,9	3,1	91,25	3,15	0,033	0,03			

Результаты наносились на график зависимости молярной доли групп m_2 в сополимере от молярной доли мономера M_2 в смеси мономеров в виде кривой. Оптимальные значения относительных активностей r_1 и r_2 выбирались методом проб и ошибок, причем для сравнения использовалась теоретическая кривая, отвечающая уравнению состава сополимера. За лучшие значения r_1 и r_2 принимались те, которые давали кривую, наиболее близко совпадающую с экспериментальными точками. Возможные ошибки при определении r_1 и r_2 оценивались сравнением значений в том интервале,

Таблица 6

Механические свойства резин, полученных из омыленных сополимеров, содержащих свободные гидроксильные группы

№ образцов	1	2
Свободных гидроксильных групп в мол. % (по данным омыления)	3,1	2,1
Температура стеклования (по методу Марей) [15]	—80,5	—80,0
Время вулканизации (в минутах), 142°	20	20
Прочность на разрыв в кг/см^2 (незагруженных вулканизатов)	135	146
Относительное удлинение в %	265	270
Остаточное удлинение в %	12	12
Набухание в бензине за 24 ч в %	45,5	46,8
Набухание в бензоле за 24 ч в %	99,0	100,0
Набухание в бензин/бензоле (3:1) за 24 ч в %	65,0	68,0
Коэффициент морозостойкости при —35° и 100%-ном растяжении	0,51	0,67

Примечание. Образцы № 1 и 2 — омыленные сополимеры, полученные при молярных соотношениях дивинила к винилформиата соответственно 2:1 и 4:1 в присутствии ДОМК, стеарата железа и гидроперекиси изопропилбензола при 120°.

в пределах которого вычисленные кривые согласуются с экспериментальными данными. При рассмотрении $r_1 = K_{M_1 \cdot M_1} / K_{M_1 \cdot M_2}$ и $r_2 = K_{M_2 \cdot M_2} / K_{M_2 \cdot M_1}$, видно, что дивинил присоединяется к своему собственному радикалу и к радикалу винилформиата значительно быстрее, чем радикал винилформиата к своему собственному радикалу. Произведение относительных активностей $r_1 \cdot r_2 = 5,0 \cdot 0,2 = 1,0$ показывает, что в данной системе отсутствует эффект чередования.

Для получения сополимера со свободными гидроксильными группами 15—20 г сополимера дивинила с винилформиатом растворялись в бензоле и в раствор добавлялся 1% фенил-β-нафтиламина в качестве антиоксиданта. Раствор помещался в двугорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником. В колбу приливалось рассчитанное (с избытком 10%) количество 0,5 N спиртовой натревой щелочи. Омыление производилось в течение 5 ч при температуре кипения бензольно-спиртового раствора (65—80°) в токе азота. Раствор нейтрализовался 0,5 N HCl, причем реакция среды контролировалась по изменению цвета метилорота, нанесенного на фильтровальную бумагу. По мере ней-

трализации раствор становился более вязким. После удаления растворителя, многократной промывки дистиллированной водой до полного удаления солей и сушки в вакууме при комнатной температуре образовалась эластичная каучукоподобная коричневая масса сополимера, содержащего свободные гидроксильные группы. Определение гидроксильных групп в сополимере производилось для контроля двумя методами: омылением 0,1 *N* NaOH остаточных формиатных групп и ацетилированием по Верлею.

Из полученных таким образом образцов омыленного сополимера весом по 60—100 г, содержащих свободные гидроксильные группы, готовились резины *, механические свойства которых приведены в табл. 6. Перед вулканизацией образцы стабилизировались 1% фенил-β-нафтиламина. Отмечены удовлетворительные технологические свойства сополимеров в процессе изготовления резин.

Данные, приведенные в табл. 6, показывают, что полученные резины имели более низкую температуру стеклования, чем натуральный каучук (66—71°) [15], и повышенную бензостойкость.

ВЫВОДЫ

1. Получен не описанный в литературе сополимер дивинила с винилформиа-том. Описаны условия совместной полимеризации этих мономеров в массе в присутствии окислительно-восстановительной системы, состоящей из диоксималеиновой кислоты, гидроперекиси изопропилбензола и нафтената или стеарата железа.

2. Показано влияние природы радикала, связанного с железом, на скорость сополимеризации и выход сополимера. Показано, что применение стеарата железа вместо нафтената повышает степень конверсии почти в 5 раз (с 16,2 до 88,2%).

3. При фракционировании сополимера фракции отличаются по молекулярным весам, а не по химическому составу.

4. Установлена омыляемость формильных групп сополимера и охарактеризовано влияние свободных гидроксильных групп на некоторые свойства полученного полимера.

5. Определены константы сополимеризации дивинила с винилформиа-том.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский, ЖПХ 20, 10, 1013 (1947).
2. W. Kern, Makromol. Chem. 1, 449 (1948).
3. Е. Чиликина и С. Медведев, ЖФХ 13, 1201 (1939).
4. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок и М. Б. Рабинович, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 702.
5. F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc. 71, 919 (1946).
6. М. А. Лурье, Н. М. Марушкин и др., Синтетический каучук 6, 13, 19, Госхимтехиздат, 1934.
7. С. Полстейн, Сб. «Мономеры», ИЛ, М., 1951, стр. 36.
8. Ю. С. Залькинд, М. Айзикович, Б. Вовси и А. Иванов, Труды ЛХТИ 2, 21 (1935).
9. А. М. Кульберг, Синтезы орг. реактивов, М.—Л., Госхимиздат, 1947.
10. H. Fenton, J. Chem. Soc. (L) 65, 901 (1894).
11. J. U. Nef, Ann. 357, 291 (1907).
12. C. Neuberg, Biochem. Z. 71, 112 (1915).
13. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
14. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953.
15. А. И. Марей, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 278.

* Изготовление резин выполнено в Лаборатории механических испытаний ВНИИСК.

**Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, Н. Ф. КОНОНОВ,
И. Л. ГАРАНИН и М. А. РЯШЕНЦЕВА**

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

СООБЩЕНИЕ 2. РЕФОРМИРОВАНИЕ УЗКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ИЛЬСКИХ НЕФТЕЙ И НЕФТЕЙ ВТОРОГО БАКУ НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В первом сообщении [1] нами были изложены результаты реформирования фракции с т. кип. 96—114° прямогонного бензина Ильско-Хадыжинской нефти в проточной установке над катализатором $\text{Pt} - \text{SiO}_2$ и обоснован выбор режима процесса [480°, 20 атм, объемная скорость подачи бензина $v = 1 \text{ ч}^{-1}$ и молярное отношение циркулирующего водорода к исходному продукту ($\text{H}_2 : \text{HC}$) как 7 — 9 : 1]. При соблюдении этих условий имел место наибольший выход ароматических углеводородов преимущественно за счет дегидрогенизации шестичленных цикланов и наблюдалось наименьшее развитие нежелательных реакций гидрокрекинга углеводородов. Однако стабильность катализатора 0,5% $\text{Pt} - \text{SiO}_2$ оказалась сравнительно небольшой и после 300 ч работы активность его начала снижаться.

В последнее время особенно важное значение приобретает вопрос о разработке активных и стабильных, не требующих регенерации катализаторов реформирования бензинов (с целью получения концентратов ароматических углеводородов и высококачественных авто- и авиатоплив) [2, 3]. В работах [4, 5] двоих из авторов было показано, что катализатор 0,5% $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ обладает хорошей дегидрирующей и изомеризирующей активностью. Так, при контактировании в проточной установке метилциклогексана при 460° и 20 атм он претерпевал дегидрогенизацию с образованием толуола (82,1%) и лишь в незначительной степени — изомеризацию со сжатием цикла. В тех же условиях этилциклопентан претерпевал изомеризацию с расширением цикла (выход толуола составлял 44%).

В настоящей работе нами были исследованы активность и стабильность катализатора 0,5% $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях реформирования фракции с т. кип. 95—115° бензина Ильских нефтей (близкой по составу к фракции с т. кип. 96—114°, результаты превращения которой изложены ранее [1]). Кроме того, в связи с все возрастающим значением, которое приобретают нефти Второго Баку, нами было изучено превращение фракции с т. кип. 85—138° бензинов этих нефтей (более бедных по составу нафтеновыми углеводородами, чем соответствующие фракции Ильско-Хадыжинских нефтей) над тем же катализатором и ранее [1] исследованном катализатором 0,5% $\text{Pt} - \text{SiO}_2$ при более жестком температурном режиме, чем применявшийся при реформировании бензинов Ильских нефтей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

К а т а л и з а т о р № 1 (0,5 % Pt — Al_2O_3). Окись алюминия в форме цилиндриков диаметром 3 мм и высотой 5 мм прокаливалась и пропитывалась раствором платинохлористоводородной кислоты. Катализатор высушивался и восстанавливался в токе водорода. Подробности приготовления катализатора приведены в одной из предыдущих работ [5]. Удельная поверхность катализатора (определенная по адсорбции бензола при 0°) составляла 70 м²/г, а исходной окиси алюминия — 90 м²/г [5]. В реактор загружалось ~300 мл катализатора.

К а т а л и з а т о р № 2 (0,5 % Pt — SiO_2). Силикагель (с Воскресенского химкомбината) предварительно измельчался до зерен диаметром 1,5—2,5 мм, подвергался специальной обработке и прокаливался. Далее он пропитывался раствором платинохлористоводородной кислоты, высушивался и восстанавливался в токе водорода. Подробности приготовления катализатора см. также в предыдущей работе [5]. Удельная поверхность катализатора (определенная по адсорбции бензола при 0°) составляла 220 м²/г, а исходного силикагеля 195 м²/г [5]. В реактор загружалось ~300 мл катализатора.

Определение рентгеноструктуры катализаторов*. Образцы сняты на излучение $\text{Cr K}_\alpha = 2,285 \text{ \AA}$; пленка Agфа—Лауфильм; экспозиция 12 ч; 30 kV, 12 mA (ванадиевый фильтр). Измельченные образцы были помещены в целлулоидные капилляры диаметром 0,87 мм. Полученные результаты сводятся к следующему: катализатор № 2 (0,5 % Pt— SiO_2) на рентгенограмме не дал линий, соответствующих платине. Катализатор № 1 (0,5 % Pt— Al_2O_3) дал очень широкие диффузные линии, которые соответствуют линиям γ -окиси алюминия, причем межплоскостные расстояния практически не отличаются от табличных для γ - Al_2O_3 . Однако отражения от плоскостей с индексами 400 (1,99 Å) и 440 (1,39 Å) очень близки к отражениям от плоскостей 200 и 220: d_{200} для Pt равно 1,95 Å; d_{220} для Pt равно 1,38 Å. Полученные на рентгенограммах линии дают основания для суждения о присутствии кристаллической γ - Al_2O_3 . Не исключена также вероятность присутствия кристаллической платины, поскольку в предыдущих работах [6, 7] было показано, что, например, на активированном угле этот металл находится в кристаллическом состоянии и при более низких его концентрациях.

Характеристика исходных фракций бензина

1) Фракция с т. кип. 95—115°, выделенная из бензинов Ильских нефтей, имела: n_D^{20} 1,4116 и d_4^{20} 0,7455; содержание ароматических углеводородов составляло 9,0 объемн. % и серы 0,016 вес. %.

Разгонка по Энглеру

Начало. кип.	95,0°	95%	106,5°
10%	101,5°	97,5%	108,5°
50%	103,5°	Конец кип.	115°
90%	105°		

Групповой углеводородный состав фракции: нафтеновые углеводороды 39,0%, парафиновые 51,2%, ароматические 9,8%.

2) Фракция с т. кип. 85—138° прямогонных бензинов Второго Баку имела: n_D^{20} 1,4506 и d_4^{20} 0,7212; содержание ароматических углеводородов составляло 7,2 объемн. % и серы 0,018 вес. %.

* Рентгеноструктурный анализ катализаторов проведен А. М. Рубинштейном, за что авторы выражают ему благодарность.

Разгонка по Энглеру

Начало кип.	85°	90°	116°
10%	92,0°	95%	132°
50%	100°	Конец кип.	138°

Групповой углеводородный состав фракции: нафтеновые углеводороды 26,7%, парафиновые 65,3%, ароматические 8,0%.

Аппаратура. Опыты реформирования проводились в блочном реакторе, снабженном электронагревом с автоматическим регулированием температуры в пределах $\pm 2^\circ$. Замер и регулирование температуры осуществлялись при помощи термопар и электронных потенциометров. Каталитическая трубка из нержавеющей стали ЭЯ1Т с внутренним диаметром 40 мм и высотой 800 мм была установлена в алюминиевом блоке, выдерживающем температуру до 500° . Подробное описание аппаратуры установившегося проточного типа, работающей при давлении до 50 атм с рециркуляцией газообразных продуктов, приведено в предыдущем сообщении [1].

Проведение опытов. Температура в реакторе повышалась до требуемой опытом при пропускании слабого тока водорода, после чего давление водорода также соответственно повышалось. Далее включался насос для подачи бензина с заранее отрегулированной скоростью и циркуляционный газовый насос (при этом устанавливалось заданное опытом соотношение водорода и исходного продукта $H_2 : HC$). Исходный бензин пропусклся над катализатором в течение 1—2 ч (предопытный период); за это время устанавливались скорость подачи бензина, температура и давление. После удаления жидких продуктов катализа, накопившихся в предопытный период, проводились опыты с длительным испытанием активности и устойчивости катализаторов.

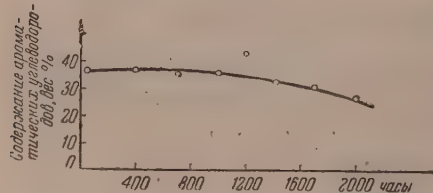
Анализ жидких и газообразных продуктов катализа. Так же, как и для исходных продуктов, для катализаторов определялись коэффициенты лучепреломления, удельный вес, содержание в них ароматических углеводородов (серноокислотным методом) и сернистых соединений, а также проводилась разгонка катализаторов по Энглеру. Газообразные продукты анализировались в аппарате Орса—Лунге и состояли преимущественно из водорода (до 98%).

Катализатор № 1 ($0,5\% Pt-Al_2O_3$) был исследован на стабильность, активность и селективность (преимущественную способность к ароматизации сравнительно с процессами гидрогенолиза, изомеризации и т. д.) при реформировании фракции с т. кип. $95-115^\circ$ бензина Ильских нефтей и на активность при реформировании фракции с т. кип. $85-138^\circ$ бензинов нефтей Второго Баку.

Катализатор № 2 ($0,5\% Pt-SiO_2$) был исследован на активность и селективность при превращении фракции с т. кип. $85-138^\circ$ бензинов нефтей Второго Баку.

Результаты опытов по реформированию фракции с т. кип. $95-115^\circ$ на катализаторе № 1 представлены в табл. 1 и на графике.

Изменение содержания ароматических углеводородов в катализате в зависимости от продолжительности работы катализатора, $470-480^\circ$; 20 атм; $v = 1 \text{ ч}^{-1}$; $9H_2 : HC$



Как следует из данных, приведенных на графике и в табл. 1, катализатор № 1 на протяжении 2000 ч сохранял достаточно высокую активность и селективность. Содержание ароматических углеводородов в катализате оставалось почти на неизменном высоком уровне (35—36%) в течение 1100 ч и только за последующие 900 ч концентрация их упала постепенно до 25%. При этом температура процесса не превышала 480° (в среднем 470°). В дальнейшем «пробег» катализатора был продолжен, причем

Таблица 1

Выход и состав катализаторов при реформировании фракции с т. кип. 95—115°
Ильской нефти(470—480°; $v = 1 \text{ ч}^{-1}$; 20 атм; 9H_2 : НС)

№ по пор.	Наименование	Продолжительность пробега в часах				
		до 100	100—500	500—1000	1000—1500	1500—2000
1	Выход жидкого катализата (на исходн. фракцию) в вес. %	91,0	92,4	90,0	94,0	92,0
2	Начало кипения в °С	96	96	97	95	97
	Конец кипения в °С	120	124	123	121	121
3	Удельный вес катализата d_4^{20}	0,7678	0,7674	0,7680	0,7674	0,7664
4	Выход газа (на исходный продукт в вес. %)	0,7	0,7	0,7	1,6	0,9
5	Потери в вес. %	8,2	6,9	9,3	8,0	7,1
6	Состав катализата в вес. %					
	а) ароматические углеводороды	36,0	36,0	35,0	32,0	25,4
	б) нафтен и парафины	64,0	64,0	65,0	68,0	74,6
7	Состав рециклового газа в объемн. %					
	а) водород	98	98	98	98	98
	б) предельные углеводороды $\text{C}_1\text{—C}_4$	2	2	2	2	2
8	Содержание серы в катализате в вес. %	0,006	0,005	0,007	0,006	0,007

наблюдалось некоторое снижение активности катализатора, что привело к небольшому понижению содержания ароматических углеводородов в катализате до 23%. Повышение температуры до 490—500° стабилизировало содержание ароматических углеводородов в катализате на протяжении почти 800 ч на уровне 25—26 вес. %. Вследствие недостаточности охлаждения конденсационной системы проточной водой, при отсутствии возможности применения других охлаждающих агентов, наблюдались заметные потери катализата, составлявшие в отдельных случаях до 9%, чем объясняется недостаточно высокий его выход.

В процессе реформирования фракции наблюдалось весьма незначительное газообразование. Выход газа не превышал 1,6% в пересчете на исходный продукт, причем циркулирующая газовая смесь содержала до 98% водорода. Последнее обстоятельство говорит о высоких селективных качествах катализатора. Помимо потерь бензина вследствие значительного газообразования, наблюдающегося, например, в процессе гидроформинга [8], и достигающего 15% и выше, присутствие углеводородов в рецикловых газах снижает парциальное давление водорода и тем самым ухудшает условия работы катализатора, приводя к усиленному коксообразованию [9]. Как показали результаты анализа отработанного катализатора № 1, содержание углерода в катализаторе составляло всего 0,46%, что свидетельствовало о весьма незначительном процессе коксообразования. Следует также отметить, что сернистые соединения, содержащиеся в исходной фракции в количестве 0,016% (в пересчете на серу), не дезактивируют наш катализатор. Содержание серы в катализате падает в среднем до 0,006% (т. е. почти в три раза по сравнению с ее содержанием в исходной фракции). Таким образом, катализатор № 1 проводил и обессеривание фракции с т. кип. 95—115°.

В процессе работы над одним объемом катализатора было пропущено 2460 объемов бензина, т. е. на 1 г Pt подверглось реформированию 755 л исходной фракции*. Судя по результатам разгонки, фракционный состав

* Количество катализатора, содержащего 0,5% Pt, составляло 320 мл или (при насыщенном весе 0,67) — 212 г; количество Pt составляло 1,07 г, а количество пропущенного бензина 808 л.

катализаторов на протяжении всего периода работы катализатора весьма не на много отличался от фракционного состава исходного продукта, что лишний раз указывает на незначительное присутствие в катализате низкокипящих парафиновых углеводородов, а следовательно, и на небольшой удельный вес реакций гидрокрекинга в условиях принятого режима.

Реформирование фракции с т. кип. 85—138° бензинов Второго Баку проводилось на катализаторах № 1 и 2 в следующих условиях: 495—500°, 20 атм; $v = 1 \text{ ч}^{-1}$ и $9\text{H}_2 : \text{НС}$. Катализаторы в количестве ~300 мл загружались в блочный контактный реактор и проведение опытов происходило согласно описанному выше. Данные о выходе и составе катализаторов и газообразных продуктов (после 100 ч непрерывной работы катализаторов) помещены в табл. 2.

Таблица 2

Выход и состав катализаторов при реформировании фракции с т. кип. 85—138° бензинов Второго Баку
(495—500°; $v = 1 \text{ ч}^{-1}$; 20 атм; $9\text{H}_2 : \text{НС}$)

Наименование	Катализатор № 1 (0,5% $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$)	Катализатор № 2 (0,5% $\text{Pt} - \text{SiO}_2$)
1 Выход катализата на исходную фракцию в вес. %	95	90,0
2 Начало кипения в °С	59	53
3 Конец кипения в °С	140	152
4 Удельный вес катализата d_4^{20}	0,7400	0,7321
5 Состав катализата в вес. %		
а) ароматические углеводороды	29,2	23,1
в том числе:		
бензол	3,2	5,4
толуол	15,2	12,6
ксилолы + этилбензол	10,8	5,1
б) нафены и парафины	70,8	76,9
6 Состав рециклового газа в объемн. %		
а) водород	96,5	90,6
б) предельные углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_4$	3,5	9,4

Согласно данных табл. 2, максимальный выход катализата с большим содержанием ароматических углеводородов наблюдался при пропускании фракции с т. кип. 85—138° над катализатором № 1 (0,5% $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$). При этом газообразование было значительно меньшим, чем в случае катализатора № 2 (0,5% $\text{Pt} - \text{SiO}_2$), что подтверждается результатами анализа рецикловых газов. Очевидно, снижение выхода катализата с 95 до 90% в случае применения катализатора № 2 происходит за счет повышенного газообразования. Усиление реакций гидрокрекинга углеводородов на катализаторе № 2 можно объяснить значительно большей (почти в 3 раза) удельной поверхностью этого катализатора по сравнению с удельной поверхностью катализатора № 1. Вероятность такого предположения подтверждается тем, что, например, в работах Чапетта и др. [10], снижение гидрокрекирующей активности Ni-алюмосиликата достигалось соответствующим уменьшением его удельной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Изучены активность и стабильность катализатора 0,5% $\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$ условиях реформирования фракции с т. кип. 95—115° бензина Ильских нефтей. Показано, что при выбранных условиях проведения процесса катализатор сохранял стабильность при достаточно высокой активности на протяжении 2000 ч.

2. Проведено сравнительное изучение каталитических свойств двух платиновых катализаторов в условиях реформирования фракции с т. кип. $85-138^\circ$ бензинов Второго Баку. При этом установлено, что катализатор $0,5\% \text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ обладает значительным преимуществом (большой выход ароматических углеводородов при меньшем газообразовании) по сравнению с катализатором $0,5\% \text{Pt}-\text{SiO}_2$.

3. Показана возможность применения катализатора $0,5\% \text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ для реформирования узких бензиновых фракций с целью получения ароматических углеводородов. Катализатор обладает слабо выраженными гидрокрекирующими свойствами, чем выгодно отличается от катализаторов, применяемых в гидроформинг-процессе.

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Косонов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1223.
2. J. G. Echouse, Petrol. Eng. 26, № 4, С-26 (1954).
3. J. C. Dart, A. G. Oblad, H. Heinemann, Erdöl u. Kohle, N 1, 9 (1955).
4. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 99, 777 (1954).
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 501.
6. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 62, 497 (1948).
7. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 67, 287 (1949).
8. C. W. Tyson, Fourth World Petrol. Congress, Proceedings, Sect. III/D, Rome, 1955.
9. В. И. Каржев, Д. И. Орочко и Е. М. Хейфец, Труды ВНИГИ, вып. 2, М.—Л., 1950, стр. 104.
10. F. Morton, Chem. Age 68, 71 (1953).

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и Т. В. СМЕРНОВА

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ*

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛЕНА С ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЛА

Ранее [1] были описаны результаты исследования поликонденсации хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия и показано, что поликонденсация в этом случае протекает иначе, чем поликонденсация 1,2-дихлорэтана с бензолом. В других работах было выяснено влияние наличия заместителей в ароматических углеводородах на течение поликонденсации этих углеводородов с 1,2-дихлорэтаном [2—5]. С целью выяснения влияния наличия заместителя в ароматических углеводородах на течение процесса поликонденсации этих углеводородов с хлористым метиленом нами было предпринято настоящее исследование. В качестве замещенных ароматических углеводородов были выбраны фторбензол, хлорбензол и бромбензол. Методика проведения опытов была такая же, как и в случае поликонденсации хлористого метилена с бензолом [1]. Реагирующие вещества были взяты в эквимолекулярных соотношениях; концентрация хлористого алюминия составляла 9 мол. % от ароматического углеводорода. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поликонденсация хлористого метилена с моногалогидпроизводными бензола

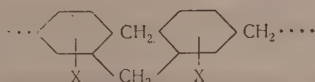
Исходный ароматический углеводород	Низкомолекулярный продукт поликонденсации и выход в % от теорет.	Высокомолекулярный продукт поликонденсации и выход в % от теорет.	Молекулярный вес продукта поликонденсации
Фторбензол	Дифтордифенилметан, 19,6	Поли(фторфенилен)метил, 40,7	1940
Хлорбензол	Дихлордифенилметан, 12,0	Поли(хлорфенилен)метил, 52,5	1920
Бромбензол	p-Дибромбензол*, 11,0	Поли(бромфенилен)метил, 38,4	2510

* Продукт побочной реакции.

Ни в одном случае не наблюдалось образования трехмерных нерастворимых продуктов. Можно предполагать, что это происходит или вследствие малой активности галогидпроизводных бензола, или за счет образования дигидроантраценовых циклов внутри растущей цепи поли(галогидфенилен) метила. Молекулярные веса полученных поли(галогидфенилен)метиллов низкие, что может быть объяснено обрывом роста цепи полимера

* Предыдущие сообщения этой серии опубликованы в серии «Из области высокомолекулярных соединений».

за счет образования на ее концах дигидроантраценовых циклов. Анализ фракций, полученных в результате обработки полимеров горячим спиртом, показывает, что образование дигидроантраценовых циклов, по-видимому, имеет место, так как результаты анализа фракций, не растворимых в спирте, хорошо согласуются с величинами, вычисленными для элементарных звеньев,



где X — атом галоида, положение которого неизвестно.

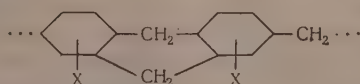
Результаты анализа поли(галоидфенил)метилов и вычисленное содержание отдельных элементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика продуктов поликонденсации хлористого метилена с галоидопроизводными бензола

	Исходный ароматический углеводород	
	фторбензол	хлорбензол
Фракция, растворимая в спирте		
Найдено в %: C	77,60	67,25
	77,46	67,52
H	4,72	4,20
	4,43	4,24
X	17,22	27,84
	17,35	27,75
Молекулярный вес	820	1050
Вычислено для		
— C ₆ H ₅ XCH ₂ —, в %: C	77,77	67,48
H	4,66	4,04
X	17,57	28,48
Фракция, не растворимая в спирте		
Найдено в %: C	80,36	69,59
	80,26	69,80
H	4,33	4,00
	4,38	4,03
X	14,54	26,18
	14,67	26,40
Молекулярный вес	1790	3450
Вычислено для		
C	78,94	68,73
H	4,42	3,84
X	17,04	27,43

Из табл. 2 видно, что растворимые и не растворимые в спирте фракции различаются по своему составу, причем нерастворимые фракции содержат углерода больше, чем растворимые в спирте, что может быть объяснено наличием в цепи не растворимых в спирте полимеров дигидроантраценовых циклов. Фракции, не растворимые в спирте, состоят, по-видимому, в основном из звеньев



а фракции, растворимые в спирте, — из звеньев...C₆H₅XCH₂....., где X — галоид.

При реакции поликонденсации хлористого метилена с галоидопроизводными бензола помимо высокомолекулярных продуктов образуются низкомолекулярные продукты начальной стадии поликонденсации. В случае поликонденсации хлористого метилена с фторбензолом было выделено жидкое вещество с т. кип. $103\text{--}104^\circ$ (4 мм), являющееся по результатам элементарного анализа дифтордифенилметаном

Найдено %: С 76,87; 76,69; Н 5,28; 5,07
 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_2$. Вычислено %: С 76,45; Н 4,94

Установить строение дифтордифенилметана не удалось.

В случае поликонденсации хлористого метилена с хлорбензолом в качестве низкомолекулярного продукта начальной стадии реакции поликонденсации был выделен дихлордифенилметан в виде жидкости с т. кип. $139\text{--}142^\circ$ (4 мм). Найденное содержание хлора в нем хорошо согласуется с вычисленным

Найдено %: Cl 30,10; 29,80
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 29,91

Дихлордифенилметан был окислен хромовым ангидридом; в результате окисления был получен продукт, содержание хлора в котором приближается к содержанию хлора в дихлорбензофеноне

Найдено %: Cl 27,58; 27,76
 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{OCl}_2$. Вычислено %: Cl 28,24

Однако температура плавления полученного продукта окисления, равная $100\text{--}101,5^\circ$, не совпадает с температурой плавления ни одного из известных изомеров дихлорбензофенона. Так, в литературе указаны следующие температуры плавления дихлорбензофенонов [6]:

Изомер	Т. пл. в $^\circ\text{C}$
o, o'-	45—46
m, m'-	123,8—124,9
m, o'-	Масло
o, p'-	62—65
m, p'-	112,6—113,4
p, p'-	146

По-видимому, полученный нами продукт окисления дихлордифенилметана является смесью двух или большего числа изомеров дихлорбензофенона, трудно разделимой методом кристаллизации.

При поликонденсации хлористого метилена с бромбензолом основным низкомолекулярным продуктом реакции оказался *p*-дибромбензол. Образование его объясняется переходом атома брома от одной молекулы бромбензола к другой под влиянием хлористого алюминия. Еще в 1882 г. Думрейхер [7] наблюдал образование дибромбензола и бензола при нагревании бромбензола с хлористым алюминием. При поликонденсации хлористого метилена с бромбензолом под влиянием хлористого алюминия происходит частичное превращение бромбензола в дибромбензол, который и был нами выделен. Это превращение происходит, по-видимому, в основном в начале процесса поликонденсации, когда концентрация бромбензола велика; однако не исключена возможность образования дибромбензола и на более поздних стадиях процесса поликонденсации. Аналогичный переход галоида происходит и при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *o*-дихлорбензолом [4]. *p*-Дибромбензол идентифицировался по температуре плавления, отсутствию депрессии температуры плавления при смешивании с *p*-дибромбензолом, молекулярному весу и содержанию брома

Найдено %: Br 66,58; 66,60; М 233,0; 229,2
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$. Вычислено %: Br 67,76; М 235,93

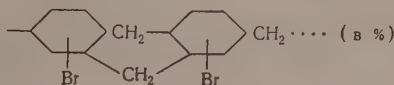
Наряду с *p*-дибромбензолом в качестве низкомолекулярного продукта реакции образуется дибромдифенилметан, окислением которого был получен дибромбензофенон с т. пл. 125—128°

Найдено %: Br 46,75; 47,30
 $C_{13}H_8OBr_2$. Вычислено %: Br 47,01

По литературным данным наиболее близкую температуру плавления, равную 130°, имеет 3,4-дибромбензофенон [8].

Переходом атомов брома от одних молекул ароматических соединений к другим в присутствии хлористого алюминия объясняется пониженное содержание брома в высокомолекулярных продуктах поликонденсации.

Фракция полимера, растворимая в горячем спирте, имела состав (в %): C 50, 59; 50,87; H 3,49; 3,37; Br 45,60; 45, 42; а фракция, не растворимая в горячем спирте, содержала (в %): C 59,62; 59,70, H 3,20; 3,45; Br 36,60; 36,82. Вычисленный состав для элементарного звена $C_6H_3BrCH_2$ (в %): C 49, 74; H 2,98; Br 47,28, а для элементарного звена



C 51,46; H 2,88; Br 45,66.

Таким образом, в результате проведенного исследования можно сказать, что моногалоидные производные бензола вступают в реакцию поликонденсации с хлористым метиленом в присутствии хлористого алюминия. Поликонденсация в этих случаях протекает так же, как и поликонденсация хлористого метилена с бензолом, за исключением реакции с участием бромбензола, которая осложняется побочными реакциями перехода галоида от одних молекул ароматических соединений к другим. Существенного влияния на течение процесса поликонденсации наличие атома галоида не оказывает — молекулярный вес и выходы продуктов поликонденсации мало отличаются от наблюдающихся при поликонденсации хлористого метилена с бензолом (I). Несколько изменяется характер получающихся смол и вместо хрупкого твердого продукта, образующегося в случае поликонденсации хлористого метилена с бензолом, при поликонденсации хлористого метилена с галоидопроизводными бензола получают вязкие жидкие смолы.

ВЫВОДЫ

Изучена поликонденсация хлористого метилена с моногалоидо-производными бензола — фтор-, хлор- и бромбензолом.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР

Поступило
 30.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 375.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 859.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1095.
4. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1100.
5. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева и А. И. Кийтагородский, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 114.
6. H. L. Haller и др. J. Am. Chem. Soc. 67, 1591 (1945).
7. O. Dumreicher, Ber. 15, 1886 (1882).
8. F. Kunskell, Ber. 37, 3484 (1904).

БРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. Л. КИПЕРМАН, А. А. БАЛАНДИН и И. Р. ДАВЫДОВА

О ВЛИЯНИИ НА АКТИВНОСТЬ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПУТЕМ ВИБРАЦИОННОГО ПОМОЛА

Скелетные катализаторы, полученные выщелачиванием соответствующих сплавов, в настоящее время находят широкое применение, особенно при проведении реакций в жидкой фазе. Однако при этом обычно не обращается достаточного внимания на такой существенный фактор, как влияние дисперсности катализаторов на их активность, тем более, что данные катализаторы применяются в большинстве случаев в порошкообразном виде. Для выяснения влияния дисперсности катализаторов на их активность нами был использован метод тонкого измельчения никель-алюминиевых сплавов при помощи вибрационного помола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный сплав, содержащий 50% никеля, был измельчен в выбромельнике*. Выщелачивание производилось в двукратном избытке 25%-ного NaOH (х. ч.) на холоду, с последующим 2-часовым нагреванием при 100° и отмыванием в токе очищенного водорода.

Определение размеров частиц производилось до и после выщелачивания, путем седиментационного анализа, при помощи чувствительной вольфрамовой спирали, растяжение которой контролировалось катетометром. В качестве диспергирующей жидкости применялись вода и глицерин. Определение удельной поверхности катализаторов производилось методом адсорбции пальмитиновой кислоты из спиртовых растворов [1], приводящим к величинам, согласующимся с величинами, полученными методом Брунауэра—Эммета—Теллера.

Таблица

Измельчение	Преобладающий радиус частиц в μ		Уд. по- верхн. в $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная актив- ность, $\text{кг} \cdot 10^{11} \text{ мол}/\text{см}^2/\text{сек}$	
	до	после		гидрог. C_2H_6	дегидр. $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{OH}$
	выщелачивания				
Обычное	100—150	70—125	34	1,53	3,92
Вибропомол	3	3	48	6,24	6,22

Как видно из таблицы, образцы, подвергнутые вибропомолу, резко отличаются от исходных, приближаясь по порядку величины размеров частиц к минимальным размерам крупных пор; выщелачивание мало влияет на размеры мелких частиц.

Для характеристики активности катализатора были избраны реакции гидрогенизации циклогексена в растворе этилового спирта и дегидрогенизации изопропилового спирта. И с х о д н ы е в е щ е с т в а: циклогексен, т. кип. 83° (762 мм); n_D^{21} 1,4451; абсолютный этиловый спирт, т. кип. 77,5—78,0° (750 мм); n_D^{20} 1,3618; абсолютный изопропиловый спирт: т. кип. 81,0—81,5° (754 мм); n_D^{20} 1,3780. Реакции изучались в цельнонапаянном термостатированном сосуде, снабженном двумя холодильниками, укрепленном на аппарате для встряхивания. О ходе реакции судили по убыли или выделе-

* Вибрационный помол производился во Всесоюзном институте строительных материалов (ВНИИТИСМ) под руководством Р. Л. Каюшиной, которой мы, признанием, глубоко благодарны.

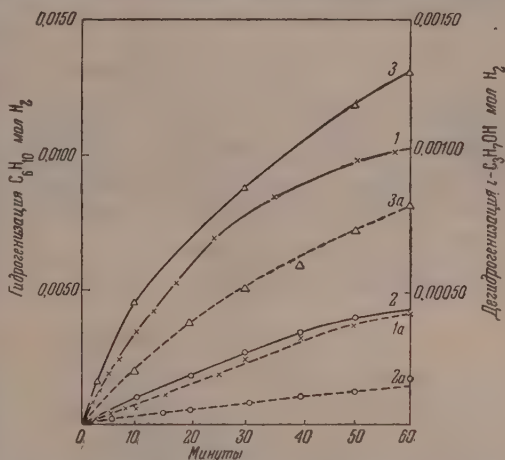
нию водорода. Гидрогенизация циклогексена изучалась в 2,5 и 5%-ных растворах этилового спирта на 0,25 и 0,5 катализатора, свежеприготовленного или после длительного хранения, при температуре 25° и скорости качаний сосуда 400—800 в минуту, обеспечивающей отсутствие внешнEDIффузионного торможения. Реакция дегидрогенизации изопропилового спирта изучалась при температуре его кипения в том же приборе, при скорости качаний 700—800 в минуту, когда внешнEDIффузионное торможение мало сказывалось. Перед началом реакции катализатор в течение длительного времени насыщался очищенным водородом. Количество катализатора точно дозировалось при помощи ранее разработанной методики [2]. Как видно из графика, активность катализаторов, подвергшихся вибропомолу, значительно выше, чем катализаторов, подвергшихся обычному измельчению.

Реакцию в жидкой фазе при достаточном перемешивании мы можем рассматривать как аналогичную реакции в газовой фазе в статической системе. Поэтому из кривых, выражающих зависимость количества образующегося продукта x от времени t , можно найти значения скорости реакции dx/dt , определяя угол наклона касательных в разных точках. Анализ кривых, вычерченных в большом масштабе, показывает, что вначале реакция гидрогенизации протекает по нулевому порядку в отношении циклогексена, при постоянной концентрации водорода, за счет непрерывного пополнения убыли его из раствора. После начального участка имеет место замедление скорости реакции, большее или меньшее — в зависимости от активности катализатора, по-видимому, обусловленное идущей параллельно на поверхности реакции «необратимого катализа» [3], с образованием бензола, который гидрируется медленно, практически выводя из строя все большую часть поверхности. Как показали специальные опыты, бензола в жидкой фазе нет, но предварительное промывание бензолом катализатора снижает его активность. Отравляющее действие бензола на никелевый катализатор наблюдалось в ряде работ [4—6]. Активность катализатора мы можем характеризовать поэтому величинами констант, вычисляемых из начальных скоростей нулевого порядка. В случае дегидрогенизации также наблюдается вначале нулевой порядок реакции, с последующим замедлением, что будет рассмотрено в отдельной работе. В таблице сопоставлены величины констант скорости обеих реакций, в зависимости от измельчения, отнесенные к единице поверхности катализатора.

Найденный эффект влияния вибропомолу на активность катализатора для своего объяснения требует дальнейших исследований. В настоящее время можно высказать следующие соображения: 1) активность может увеличиваться вследствие изменения микрощероховатости поверхности, за счет появления дислокаций, происходящих при механической обработке металла. Вследствие быстрой латеральной диффузии могут оказаться доступными места, расположенные в глубоких порах; 2) с другой стороны, в образцах, измельченных обычным образом, часть внутренних пор может оказаться недоступной для реакции. В результате тонкого измельчения происходит раскрытие внутренней поверхности. Поскольку мы достигли дисперсности, приближающейся к размерам больших пор, приближенно считаем, что при этом достигается полная доступность внутренней поверхности для обычной диффузии. Тогда можно рассчитать степень использования f поверхности катализатора при помощи соотношений, вытекающих из работы Уилера [7], из сравнения начальных скоростей реакции на обычном и тонкоизмельченном катализаторах, причем $f = \frac{1}{2n/2h}$, где n — порядок реакции;

h — безразмерный параметр, зависящий от эффективного коэффициента диффузии в порах D , диаметра зерен a , среднего радиуса поры r и «собственной» константы скорости k , характеризующей активность единицы поверхности «непористого» катализатора при единичной концентрации (концентрацию C в устье пор считаем равной объемной),

$$h \approx \frac{a}{3} \sqrt{\frac{kC^{n-1}}{rD}}. \text{ Отсюда приближенно оцениваем величину коэффициента диффузии}$$



Фиг. Влияние вибропомолу на активность катализатора. — обычно измельченный катализатор; — тонкоизмельченный катализатор; 1 и 1a — гидрогенизация C_6H_{10} ; 2 и 2a — гидрогенизация C_6H_{10} после длительного хранения катализатора; 3 и 3a — дегидрогенизация $i-C_3H_7OH$

C_6H_{10} в порах катализатора, приняв ориентировочно $r \approx 1 \mu$. Подставляя соответствующие величины, получаем $D = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Из другого критерия работы [7] для статической системы $hth \cdot h = \frac{0,693 a^2 V_R}{18 D t_{1/2} V_g W}$, где $t_{1/2}$ — время половинного превращения; W — вес катализатора; V_R — общий объем; V_g — объем пор, подставляя $t_{1/2} = 4200 \text{ сек}$; $W = 0,25 \text{ г}$; $V_R = 40 \text{ см}^3$; $V_g = 0,06 \text{ см}^3/\text{г}$; $h \approx 4$, получаем $D \approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Учитывая порядок величины коэффициентов диффузии в жидкой фазе 10^{-5} — $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ и приближенность расчетов, можно считать полученные результаты расчета близкими к действительности.

В работе принимала участие лаборант Г. И. Брусова.

ВЫВОДЫ

Активность и удельная активность скелетных никелевых катализаторов, предварительно подвергнутых тонкому измельчению путем вибрационного помола, в реакциях гидрогенизации циклогексена и дегидрогенизации изопропилового спирта в жидкой фазе выше активности катализаторов, измельченных обычным образом, что связано, по-видимому, с изменением микрошероховатости поверхности или с наличием внутреннего диффузионного торможения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Smith, J. F. Fuzek, J. Am. Chem. Soc. 68, 229 (1946).
2. С. Л. Киперман и И. Р. Давыдова, Зав. лаб. (в печати).
3. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, Изд. АН СССР, М., 1941, стр. 195.
4. А. А. Алчуджан, и А. А. Введенский, ЖОХ 16, 415 (1946).
5. А. А. Баландин и С. Л. Киперман, ДАН СССР, 387 (1948).
6. Б. Д. Полковников, Диссертация, ИОХ АН СССР, 1957.
7. Э. Уилер, сб. «Катализ, Вопросы теории и методы исследований», ИЛ, М., 1955, стр. 479.

В. И. ЛОДОЧНИКОВА, Е. М. ПАНОВ и К. А. КОЧЕШКОВ

α -НАФТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАССА $AgPbX_3$

Свинцовоорганические соединения, содержащие α -нафтильную группу, мало изучены. Описано в литературе несколько представителей смешанного типа, например $(C_6H_5)_3Pb(\alpha-C_{10}H_7)$ [1], $(C_6H_5)_2Pb(\alpha-C_{10}H_7)_2$ [2], $(C_2H_5)_3Pb(\alpha-C_{10}H_7)$ [3] и с 6—10%-ным выходом выделен при действии бромистого α -нафтилмагния (соответственно α -нафтиль-лития) на хлористый свинец три- α -нафтилсвинец [4].

Располагая на основе наших исследований [5, 6] двумя методами получения свинцовоорганических соединений класса $AgPbX_3$, мы получили по одному из них ряд ранее недоступных соединений и в α -нафтильном ряду



где OOCR — остаток уксусной или изомасляной кислоты.

При действии аммиака на триацетат получена α -нафтилпльмбоновая кислота, а путем переацетирования триацетат переведен в трибензоат. α -Нафтильные производные класса $AgPbX_3$ — слегка желтоватые вещества, растворимые (за исключением α -нафтилпльмбоновой кислоты) в органических растворителях и не растворимые в воде (гидролиза).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триацетат α -нафтилсвинца. К раствору 4,9 г (1 мол + 15% избытка) тетраацетата свинца в 50 мл сухого хлороформа, подкисленного несколькими каплями уксусной кислоты, прибавляли небольшими порциями 5 г (1 мол) ди- α -нафтилртути. Смесь становится коричнево-красной; через полчаса реакция закончена. К охлажденному до 0° раствору приливали по каплям 1 эквивалент хлористого водорода в 4,9 мл спирта. Выпавший осадок отфильтровывали; он весит 3,5 г (87%) и представляет собой хлористую α -нафтилртути с т. пл. 191°. Литературные данные: т. пл. 191° [7]. Фильтрат оставляли в вакуум-эксихаторе до удаления растворителя. Коричневый остаток кристал-

лизировали из этилацетата с добавлением одной-двух капель уксусной кислоты. Получено желтоватое вещество с т. пл. 168—169°. После повторной кристаллизации температура плавления не меняется; выход 3,1 г (55,1%)

Найдено %: Pb 40,66; 40,14
 $C_{16}H_{16}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 40,52

Определение числа кислотных групп дало 3,1.

Триацетат α -нафтилсвинца — слегка желтоватые пластинки (из этилацетата), хорошо растворимые в метиловом и этиловом спирте, хлороформе, бензоле, ксилоле, ледяной уксусной кислоте.

Триизобутират α -нафтилсвинца. К раствору 1,26 г (1 мол + 15% избытка) тетраизобутирата свинца в 15 мл хлороформа, подкисленного каплей изомасляной кислоты, прибавляли небольшими частями 1 г (1 мол) ди- α -нафтилртути. Каждую последующую порцию прибавляли после полного растворения предыдущей. Операция занимала 40—45 мин. Ртутноорганическое соединение отделяли как обычно. Раствор оставляли на воздухе до полного испарения растворителя. Остаток нацело закристаллизовывается. Получено ~ 1,2 г продукта с т. пл. 95—97°. После перекристаллизации его из смеси гексана с изопентаном температура плавления повышается до 99,5—101° и при дальнейшей перекристаллизации не меняется; выход 0,6 г (46%).

Триизобутират α -нафтилсвинца — чуть желтоватое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в этилацетате, умеренно на холоду и хорошо при нагревании в гексане, очень хорошо — в хлороформе, эфире и органических кислотах (уксусной, пропионовой)

Найдено %: Pb 35,27; 35,31
 $C_{22}H_{28}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 34,78

Число кислотных групп 2,96.

α -Нафтилплюмбоновая кислота. Раствор 2,5 г триацетата α -нафтилсвинца в 60 мл метанола приливали при механическом перемешивании к 75 мл 5%-ного водного аммиака. Реакция протекала с незначительным разогреванием. Реакционную смесь перемешивали 2 ч и оставляли до следующего дня. Выпавший осадок отсасывали, промывали водой, один раз эфиром и высушивали в вакууме в течение одного часа при 100°; выход 1,12 г (62,6%)

Найдено %: Pb 56,09; 56,32
 $C_{19}H_{18}O_8Pb$. Вычислено %: Pb 56,42

α -Нафтилплюмбоновая кислота представляет собой желтое аморфное вещество; введенная в пламя горелки сгорает со вспышкой; недостаточно высушенная при смешении с концентрированной серной кислотой воспламеняется. α -Нафтилплюмбоновая кислота почти не растворяется в 50%-ном едком кали и в концентрированной соляной кислоте*; при обработке ледяной уксусной кислотой переходит в триацетат α -нафтилсвинца (см. выше).

Получение триизобутирата α -нафтилсвинца из α -нафтилплюмбоновой кислоты. 0,32 г (1 мол) α -нафтилплюмбоновой кислоты тщательно растирали с 0,47 г (6 мол) изомасляной кислоты. Реакционную смесь оставляли в эксикаторе над твердой щелочью. Выделившиеся на следующий день 0,21 г кристаллического вещества с т. пл. 97—99,5° после двух кристаллизаций из гексана плавятся при 99,5—101°, что соответствует триизобутирату α -нафтилсвинца, полученному прямым путем (см. выше).

Трибензоат α -нафтилсвинца. К горячему раствору 0,32 г (1 мол) триацетата α -нафтилсвинца в смеси 5 мл сухого бензола и 2,5 мл гексана прибавляли 0,23 г (3 мол) бензойной кислоты, которая быстро растворялась. На следующий день смесь помещали в холодильник до окончания кристаллизации. Осадок отфильтровывали, промывали 3—4 мл сухого бензола и высушивали в эксикаторе над парафином. Получено 0,17 г (40,5%) вещества с т. пл. 173—174°. При повторной кристаллизации из гексана температура плавления не меняется

Найдено %: Pb 29,86; 29,60
 $C_{31}H_{22}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 29,71

Трибензоат α -нафтилсвинца — кристаллическое светло-желтое вещество, очень хорошо растворимое в хлороформе; хорошо — в этилацетате или бензоле; в метаноле — плохо на холоду и хорошо при нагревании; в гексане, петролейном эфире растворяется плохо на холоду и умеренно при нагревании. В эфире не растворяется даже при нагревании.

* Вероятно, разложение до двуххлористого свинца.

ВЫВОДЫ

Получены впервые α -нафтильные производные класса AgPbX_3 : триацетат, триизобутират и трибензоат α -нафтилсвинца, а также α -нафтилпобмоновая кислота и изучены их свойства.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
5.VII.1957

и
Свердловский государственный
медицинский институт

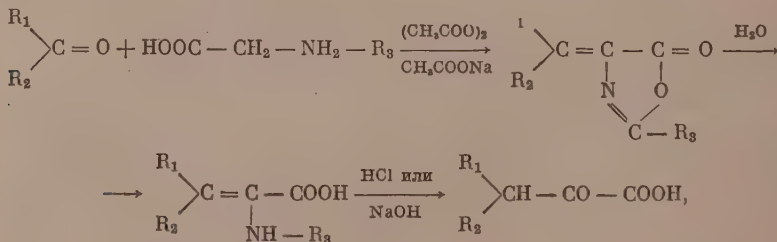
ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, E. Towne, K. Jones, J. Am. Chem. Soc. 55, 4689 (1933).
2. E. Krause, M. Schmitz, Ber. 52, 2150 (1919).
3. G. Grüttner, Gert. Grüttner, Ber. 51, 1293 (1918).
4. H. Gilman, J. Bailie, J. Am. Chem. Soc. 61, 731 (1939).
5. Е. М. Панов и К. А. Кочешков, ДАН 85, 1037 (1952).
6. Е. М. Панов, В. И. Подочникова и К. А. Кочешков, ДАН 111, 1042 (1956).
7. А. Н. Несмеянов, ЖРХО 61, 1393 (1929).

З. С. БАГАН

СИНТЕЗ α -КЕТОКИСЛОТ ЧЕРЕЗ АЗЛАКТОНЫ N-АЦИЛ- α -АМИНО- β -АЛКИЛ (АРИЛ) АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И НОВЫЙ СИНТЕЗ α -КЕТО- β -МЕТИЛ-н. ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Для синтеза α -кетокислот предложен ряд общих методов [1]. Однако хотя некоторые α -кетокислоты, в частности ароматические, обычно получают конденсацией альдегидов с N-ацилглицинами с образованием азлактонов N-ацил- α -амино- β -арил-акриловой кислоты с последующим гидролизом их; этот путь синтеза все же не рассматривается как общий метод. Между тем такой синтез представляет собой общую реакцию и протекает по схеме:



где R_1 — арил или алкил, R_2 — алкил или Н и R_3 — ацил (бензоил или ацетил).

Синтез азлактонов N-бензоиламиноричных кислот конденсацией ароматических альдегидов с гиппуровой кислотой (N-бензоилглицином) впервые предложен Плохлем [2]. Такая конденсация вератролового альдегида используется в настоящее время для получения азлактона N-бензоиламино- β -(3,4-диметоксифенил)акриловой кислоты [3], в результате щелочного гидролиза которой возникает диметоксифенилпировиноградная кислота [4]. При конденсации 3-индолальдегида возникает, азлактон, гидролизующийся щелочью до индолпировиноградной кислоты [5, 6]. Фенилпировиноградная кислота синтезируется аналогичным путем, но вместо гиппуровой кислоты используется ацетилглицин; азлактон гидролизуются водой до N-ацетоаминокоричной кислоты [7], которая затем расщепляется щелочью [8] или кислотой [9]. Указанный азлактон N-бензоиламиноричной кислоты получен также действием бензойного ангидрида на фенилсерин [10].

Азлактоны алифатических производных акриловой кислоты использовались для синтеза α -кетокислот в значительно меньшей степени. Так, α -кетонизовалериановая (β , β -диметилпировиноградная) кислота получена гидролизом азлактона, синтезиро-

ванного конденсацией ацетона с гиппуровой кислотой [11, 12]. Такой же азлактон получен конденсацией β -оксивалина с бензойным ангидридом [13]. Азлактон N-бензойл- α -амино- β -метилакриловой кислоты был получен конденсацией *d,l*-треонина или *d, l*-аллотреонина с бензоилхлоридом в пиридине [14], ацетальдегида с гиппуровой кислотой [14] или α -амино- β -оксимасляной кислоты с бензойным ангидридом [13]. В результате гидролиза этого азлактона получена α -кетомасляная кислота [14]. Таким образом, гидролиз азлактонов является, по-видимому, еще одним общим методом синтеза α -кетокислот.

В процессе изучения биосинтеза валина и изолейцина в зеленом растении, проводимом нами в лаборатории В. Л. Кретовича, возникла необходимость синтезировать кетоаналоги этих аминокислот. Мы проверили синтез указанным методом α -кетоизовалериановой кислоты [11, 12] и попытались синтезировать α -кето- β -метил-*n*. валериановую (β -метил- β -этилпиридиноградную) кислоту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез α -кетоизовалериановой кислоты. Смесь из 100 г гиппуровой кислоты, 250 г ацетона, 100 г ацетата натрия и 190 г уксусного ангидрида (все реактивы предварительно очищались и обезвоживались) прогревалась на водяной бане в течение 6 ч. Оранжевая жидкость после охлаждения влита в большое количество воды. Выпавший оранжевый осадок азлактона промывает водой, разбавленным раствором Na_2CO_3 , еще раз водой и перекристаллизован из кипящего водного спирта. Получены почти бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 98—99°. Литературные данные: т. пл. 98—99° [11]; 99—100° [12]; 100,2—101,2° [13]. Из маточного спиртового раствора можно извлечь еще некоторое количество азлактона, разбавляя раствор водой и отфильтровывая осадок; выход 34,5 г. 32 г этого азлактона гидролизались в 180 мл концентрированной HCl на водяной бане в течение 6 ч. Осадок после охлаждения смеси отфильтровывался, а оранжевый фильтрат многократно экстрагировался эфиром. Чуть желтоватый эфирный раствор высушивался над Na_2SO_4 , и остаток после отгонки эфира перегонился в вакууме. α -Кетоизовалериановая кислота имела т. кип. 55° (3 мм) или 65° (11 мм). Литературные данные: т. пл. 65° (11 мм) [12]; 65—69° (10 мм) [15]; 65—67° (10 мм) [16]; 170—175° при нормальном давлении [17]. Белые пластинчатые кристаллы этой кислоты имели т. пл. 16,5°. Литературные данные: т. пл. 16° [11]; 31° [16]; выход 6,3 г. Для получения натриевой соли кристаллы растворялись в небольшом количестве воды, нейтрализовались сухой NaHCO_3 и раствор высушивался в вакуум-экстракторе. Осаждение натриевой соли холодным ацетоном, как это предложено для приготовления пирувата натрия [18], приводит к значительным потерям. 2,4-Динитрофенилгидразон имел т. пл. 194°. Литературные данные: т. пл. 194° [12]; 194—195° [19].

Синтез α -кето- β -метил-*n*. валериановой кислоты. Синтез проводился так же, как это описано для α -кетоизовалериановой кислоты, но ацетон был заменен метилэтилкетон (310 г). Однако при вливании оранжевой реакционной смеси в большое количество воды осадок не образовывался, а отделялась тяжелая маслянистая оранжевая жидкость, которая после промывания водой, слабым раствором Na_2CO_3 и еще раз водой гидролизовалась в 150 мл концентрированной HCl в течение 6 ч на водяной бане. Не было сделано попыток выделить кристаллический азлактон. При приливании к этой жидкости кислоты выпадал кристаллический осадок, который растворялся по мере прогревания реакционной смеси. После окончания гидролиза вновь образовавшийся осадок отфильтровывался, а оранжевая жидкость экстрагировалась эфиром, который высушивался и упаривался. Оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме. α -Кето- β -метил-*n*. валериановая кислота имела т. кип. 62—63° (7 мм) или 72° (11 мм). Литературные данные: т. кип. 72—74° (11 мм) [15]; 73° (10 мм) [20]; 70—75° (11 мм) [21]; 78—80° (12 мм) [22]; 84° (15 мм) [23]; 90° (21 мм) [24]. Температура плавления белых пластинчатых кристаллов 36°. Литературные данные: т. пл. 35° [23]; 34,5—35,5° [15]; 30° [21, 22]; 38—40° для оптически активных изомеров этой α -кетокислоты [20]. Выход 3,8 г. Натриевая соль приготовлена описанным выше способом. Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона 168°. Литературные данные: т. пл. 168—169° для рацемата этой кислоты [20]; 176° для любого ее стереоизомера [20, 25].

Из других методов синтеза α -кето- β -метил-*n*. валериановой кислоты [16, 17, 20—25] особое внимание заслуживает метод Виланда [22] благодаря относительной простоте и хорошему выходу и метод, разработанный Мейстером [20] и заключающийся в окислительном дезаминировании *d*-изолейцина или *l*-аллоизолейцина препаратом *l*-аминооксидазы из печени или *l*-изолейцина или *d*-аллоизолейцина препаратом *l*-аминооксидазы из змеиных ядов. В этом случае в чистом виде получаются соответственно *l*-и *d*-стереоизомеры этой α -кетокислоты.

ВЫВОДЫ

1. Конденсация альдегидов или кетонов с *N*-ацилглицинами с последующим гидролизом образующихся азлактонов *N*-ацил- α -амино- β -алкил(арил)акриловой кислоты рассматривается как еще один общий метод синтеза α -кетокислот.

2. Повторен синтез α -кетоизовалериановой кислоты конденсацией ацетона с гиппуровой кислотой с последующим гидролизом азлактона.

3. Описан новый синтез α -кето- β -метил-н. валериановой кислоты конденсацией метилэтилкетона с глицеровой кислотой с последующим гидролизом азлактона N-бензонил- α -амино- β -метил- β -этилакриловой кислоты.

Институт биохимии
им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
7.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. L. Waters, Chem. Rev. 41, 585 (1947).
2. J. Plochl, Ber. 2815 (1883).
3. Дж. Бек и В. Айди, Синтезы органич. препаратов, 2, 11, 1949.
4. Х. Снайдер, Дж. Бек и В. Айди, Синтезы органич. препаратов, 2, 164, 1949.
5. A. Ellinger, Z. Matzuoka, Z. physiol. Chem. 109, 259 (1920).
6. C. Berg, W. H. Rose, C. S. Marvel, J. Biol. Chem. 85, 219 (1929).
7. Р. Хербст и Д. Шеми, Синтезы органич. препаратов, 2, 72 1949.
8. M. Bergmann, F. Stern, Ann. 448, 20 (1926).
9. Р. Хербст и Д. Шеми, Синтезы органич. препаратов, 2, 518, 1949.
10. E. Erlenmeyer, E. Früstück, Ann. 284, 36 (1895).
11. W. H. Perkin, J. L. Simonsen, Proc. Chem. Soc. 25, 164 (1909).
12. G. R. Ramage, J. L. Simonsen, J. Chem. Soc. 1935, 532.
13. М. М. Ботвинник, М. А. Прокофьев и Н. Д. Зелинский, ДАН 30, 128 (1941).
14. H. Carter, P. Handler, D. B. Melwill, J. Biol. Chem. 129, 359 (1939).
15. J. T. Holden, R. B. Wildman, E. E. Snell, J. Biol. Chem. 191, 559 (1951).
16. L. Bouveault, A. Wahl, Bull. Soc. Chim. 25, 1037 (1901).
17. V. Rasso, R. Bauer, J. prakt. Chem. 80, 87 (1909).
18. V. E. Price, L. Levintov, Biochem. Preparations 2, 22 (1952).
19. K. Ramachandran, T. K. Walker, Arch. Biochem., Biophys. 31, 224 (1951).
20. A. Meister, J. Biol. Chem. 190, 269 (1951).
21. C. Neuberg, W. H. Peterson, Biochem. Z. 67, 38 (1914).
22. T. Wieland, Ber. 81, 314 (1948).
23. R. Loquin, Bull. Soc. Chim. 35, 964 (1906).
24. A. Mebus, Monats. 26, 485 (1905).
25. I. P. Greenstein, L. Levintov, C. G. Baker, J. White, J. Biol. Chem. 188, 647 (1951).

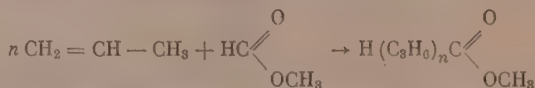
Г. И. НИКИШИН, В. Д. ВОРОБЬЕВ и А. Д. ПЕТРОВ

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА С МЕТИЛФОРМАТОМ

Гомолитическая теломеризация этилена в присутствии перекисных катализаторов была осуществлена на многих примерах с такими телогенами, как спирты [1], альдегиды [2], кетоны [3], кислоты [4], гидридсиланы [5] и т. д., и особенно хорошо изучена с полигалондметанами [6]. В результате осуществления этой реакции были получены высшие функциональные соединения с нормальной цепочкой углеродных атомов. Теломеризация пропилена изучена несравненно меньше.

Урри и Хейзер [7] установили, что этилен и метилформат в присутствии перекиси трет. бутила образуют ряд метиловых эфиров кислот, начиная от пропионовой и кончая тридекановой. Реакция проводилась ими при температуре 130°, давлении этилена 30 атм и молярном соотношении эфир : перекись 10 : 0,061. Имея перед собой задачу синтеза кислот и их эфиров с разветвленной углеродной цепочкой, мы обратились к реакции теломеризации метилформата с пропиленом. Нам представлялось интересным изучить также взаимодействие этилена и метилформата под более высоким давлением в отличие от описанного ранее [7].

Реакция пропилена с метилформатом проводилась под давлением 100 атм, температуре 100°, соотношения эфир : пропилен : перекись трет. бутила — 1,5 : 4,6 : 0,11. Оказалось, что наряду с теломеризацией



в большей мере имеет место полимеризация пропилена, что очень затрудняет выделение образующихся эфиров кислот из смеси их с углеводородами. Содержание эфиров

в реакционной массе по отдельным фракциям в пределах кипения от 90 до 135° (4 мм) составляет 20—40%. Путем омыления отдельных фракций щелочью эфиры переводились в калиевые соли кислот, отделялись от углеводородов и затем превращались в серебряные соли. Анализ солей на содержание серебра показал, что они являются производными масляной, энантовой и декаповой кислот. Были также получены соли с содержанием серебра, отвечающим высшим кислотам, но разделить их не удалось. Теломеризация этилена проводилась под давлением 200 атм и температуре 150°. В этих условиях не образуются жидких продуктов. Было получено воскообразное вещество, похожее на парафин, которое, по данным элементарного анализа, эфирному и кислотному числам, имеет средний молекулярный вес порядка 1850.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. В охлажденный однолитровый автоклав из пержавающей стали марки 1K18-НСТ помещалось 100 г (2,3 моль) метилформиата, 320 мл (4,6 мол) пропилена (заводского) и 10 г (0,09 мол) перекиси трет. бутила. Автоклав нагревался при 150° в течение 8 ч; начальное давление пропилена при этой температуре составило 100 атм. В результате получилось 30 г продукта, кипящего выше 70°. Полученный в нескольких опытах продукт перегонкой на колонке был разделен на фракции. Для выделенных фракций омылением их 0,5 N спиртовым раствором КОН определялись эфирные числа. Углеводороды отделялись, калиевые соли кислот после обработки их разбавленной серной кислотой и аммиаком переводились в серебряные соли (5%-ным AgNO_3). Из фракции I с т. кип. 90—100° (n_D^{20} 1,4103; d_4^{20} 0,8171) и эфирным числом 219 получена серебряная соль с содержанием серебра 55,06%. Вычислено для $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOAg}$: 55,33% Ag. Из фракции II с т. кип. 175—195° (n_D^{20} 1,4376; d_4^{20} 0,8128) и эфирным числом 73,10 получена серебряная соль с содержанием серебра 43,64%. Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOAg}$: 44,75% Ag. Из фракции III с т. кип. 109—128° (4 мм) (n_D^{20} 1,4546; d_4^{20} 0,8544) и эфирным числом 41,2 получена серебряная соль с содержанием серебра 38,9%. Вычислена для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOAg}$: 38,10% Ag.

2. В однолитровый автоклав, охлажденный твердой углекислотой, помещалось 126 г (2 мол) метилформиата, 3 г (0,03 мол) перекиси и затем подавался этилен. Автоклав нагревался при температуре 150° 10 ч. Первоначальное давление этилена при этой температуре составило 200 атм. Получено 50 г твердого воскообразного вещества, не растворимого в эфире, спирте и плохо растворимого в гексане. После промывания эфиром и высушивания вещество имело т. пл. 85—86° и эфирное число (определялось при кипячении с 0,5 N раствором КОН в бутилловом спирте) 29,11. Калиевые соли кислот, полученные при кипячении со щелочью, превращались в кислоты, для которых было определено кислотное число — 30,55. Элементарный анализ в процентах: С 84,24; Н 14,27. Молекулярный вес, рассчитанный по эфирному числу, 1857, рассчитанный по кислотному числу, 1836,

что близко эфиру $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{69}\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OCH}_n \end{smallmatrix}$ с мол. весом 1855. Для последнего рассчитано в процентах: С 84,16; Н 14,12.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии пропилена с метилформиатом в присутствии перекиси трет. бутила идет реакция теломеризации с образованием метиловых эфиров высших кислот и реакция полимеризации пропилена с образованием углеводородов.

2. При взаимодействии метилформиата и этилена получены метиловые эфиры кислот со средним молекулярным весом 1850.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

- W. H. Urry, F. Stacey, E. Huysen, O. Juveland, J. Am. Chem. Soc. 76, 450 (1954).
- K. Ziegler, Brennst-Chem. 30 181 (1949).
- W. Bunes, W. P. Fitzherald, J. F. Nelson, Канад. пат. 507257; РЖХим, 17110 (1956).
- J. R. Roland, J. Harmon, Ам. пат. 2433015; С. А. 42, 2268 (1948); D. D. Coffman, Ам. пат. 2433016; С. А. 42, 2456 (1948).
- А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, ДАН 112, 271 (1957); 113, 120 (1957).
- R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc. 70, 2529 (1948); J. Harmon, T. A. Ford, W. E. Hanford, R. M. Joyce, J. Am. Chem. Soc. 72, 2213 (1950); А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян и Р. Х. Фрейдлина, ДАН 109, 791 (1956).
- W. H. Urry, E. S. Huysen, J. Am. Chem. Soc. 75, 4877 (1953).

А. Д. ПЕТРОВ и В. М. ВДОВИН

ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛ- И ЭТИЛДИХЛОРСИЛАНОВ

Впервые присоединение силангидридов к акрилонитрилу было проведено нами на примере силикохлороформа [1]; реакция прошла в автоклаве в отсутствие растворителей. Тогда же мы попытались провести цианэтилирование также $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{H}$ при помощи Ni-Ренея, Pt/C, Pd/CaCO₃ и в тех же условиях. Однако выход продуктов присоединения оказался небольшим, а состав сложным, так как присоединение проходило и по связи $\text{C}=\text{C}$ и по связи $\text{C}\equiv\text{N}$. Позднее были опубликованы обширные работы японских исследователей [2, 3], также цианэтилировавших силикохлороформ; они показали, что в стеклянных ампулах эта реакция проходит с хорошими выходами, в присутствии различных катализаторов, в частности с пиридином, причем в этих условиях образуется только β -изомер $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. В стальном автоклаве с этим же катализатором указанные авторы наблюдали образование только α -изомера $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{CN}$, причем применение полярных растворителей и, в частности, ацетонитрила способствовало увеличению выхода до 30%.

В настоящей работе мы сообщаем о получении нами $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$, которое удалось осуществить в нижеуказанных условиях. В реакции использовались эквивалентные количества акрилонитрила и алкилдихлорсиланов в растворе ацетонитрила с катализатором $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Реакция проводилась в автоклаве при 160—170°. В опытах с пиридином выходы $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ составляли 6—12% на взятый в реакцию $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ и более 60% на вступивший в реакцию продукт. Структура метил- и этилдихлорсилпропионитрилов была подтверждена титрованием 0,1 *N* щелочью. Оба соединения оттитровывались двумя эквивалентами щелочи, что указывало на наличие β -изомера, так как в случае α -изомера, по аналогии с Cl_3SiCHCN при гидролизе должен был бы произойти β -распад и при титровании при-

CH_3
лось бы израсходовать 3 эквивалента щелочи.

Образование β -изомера было подтверждено еще превращением нашего ди-хлорсилана под действием трех молекул CH_3MgI в кетон $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, ранее полученный, как нами [4], так и Сомером [5]. Следует отметить, что небольшое и отделяемое разгонкой количество нижекипящего α -изомера образуется и в этой реакции, так как при взаимодействии нижекипящей фракции с 3 молекулами CH_3MgI было выделено некоторое количество $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$. При использовании в качестве катализатора Pt на силикагеле — выход продуктов присоединения возрастает до 40—50% на взятый в реакцию $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$. Однако здесь уже получаются вещества, более богатые кремнием и высококипящие, что указывает на присоединение двух и трех молекул метилди-хлорсилана на одну молекулу акрилонитрила, очевидно, за счет $-\text{C}\equiv\text{N}$ -связи. Отметим также, что на реакцию присоединения гидридсиланов к акрилонитрилу, по-видимому, существенное влияние оказывает материал и чистота стенок автоклава. Это видно из того, что при проведении цианэтилирования метилди-хлорсилана в различных автоклавах мы получили выходы $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$, колебавшиеся в значительных пределах, а при проведении цианэтилирования силикохлороформа по прописи японских исследователей [3] в стальном автоклаве мы неожиданно вместо α -изомера получили β -изомер $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (с выходом 9%). Недавно американские химики [6] также сообщили, но без приведения экспериментальных данных, что им удалось присоединить $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ к $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ и $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ и методом парамагнитного резонанса обнаружить продукты α - и β -присоединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$. 115 г $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$, 60 г $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ и 8 г пиридина в 200 мл ацетонитрила помещались в однолитровый вращающийся автоклав и нагревались. По достижении температуры 168° через 20 мин давление с 15 атм упало до 13,5 атм. После этого при нагревании в течение 6 ч до 166—170° падения давления уже не отмечалось. После отгонки $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ (89 г) и других исходных продуктов остаток разгонялся в условиях вакуума, причем было выделено 23 г фракции с т. кип. 60—90° (8 мл). При повторной разгонке были выделены:

- Фр. I, т. кип. 106—111° (40 мл); 3,2 г
Фр. II, т. кип. 111—113° (40 мл); 12 г
Фр. III, т. кип. 113—131° (40 мл); 2 г
Фр. IV, т. кип. 140—150° (3 мл); 2,3 г

Фракция II: n_D^{20} 1,4518; d_4^{20} 1,1722; вычислено MR 38,62 [7]; найдено MR 38,66, найдено Si 16,50; 16,60%; вычислено для $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ Si 16,69%.

При титровании по Уитмору навески в 0,9712 г израсходовано 113,8 мл 0,1 *N* NaOH, а навески 0,6002 г — 70,6 мл 0,1 *N* NaOH. Вычислено для $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ 115,2 мл и 71,2 мл соответственно. При взаимодействии 8 г фр. II с CH_3MgI , полученным из 20,2 г CH_3I , было выделено 4,5 г $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ с т. кип. 88—92° (66 мм); n_D^{20} 1,4240;

d_4^{20} 0,8309. Литературные данные: т. кип. 84° (65 мм); n_D^{20} 1,4228; d_4^{20} 0,8330 [5]; т. кип. $81,5-83$ (65 мм); n_D^{20} 1,4235; d_4^{20} 0,8325 [4]. Анализ на Si нижекипящей фракции I показал те же результаты. Но здесь при проведении с 9,5 г вещества реакции Гриньяра с 3 мол CH_3MgI было получено 0,8 г $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ с т. кип. $98-101^\circ$ и n_D^{20} 1,3740, а также 1,7 г $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ с т. кип. $89-92^\circ$ (66 мм), n_D^{20} 1,4237. При анализе фракции IV найдено Si 20,0; 20,3%. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{N}$ (продукт присоединения двух молекул $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ к $\text{CH}_2=\text{CHCN}$) Si — 19,82%.

Синтез $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$. Проводился в тех же условиях из 200 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{H}$ 90 г $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ и 10 г $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Двукратной разгонкой выделено 12,9 г фракции с т. кип. $122-124^\circ$ (40 мм); n_D^{20} 1,4557; d_4^{20} 1,1561; вычислено MR 43,13; найдено MR 42,79. При титровании 0,1 N NaOH найдено для навески 0,6626 г 74,1 мм, а для навески 0,5300 г — 65,6 мм. Вычислено для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ — 73,6 и 64,6 мм соответственно. Найдено Si 15,62; 15,53%; вычислено для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ 15,35%.

При проведении реакции с 115 г $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$, 60 г $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ и 0,3 г 0,5% Pt на силикагеле, в 200 мл ацетонитрила по достижении 170° наблюдалось резкое понижение давления с 15 до 9 атм. В результате разгонки было выделено 12 г кристаллического вещества с т. пл. $31,5^\circ$ и с т. кип. 112° (при 16 мм) и других вышекипящих веществ (46 г). Найдено в процентах Si 20,1—20,4. Для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{N}$ (продукта присоединения двух молекул $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ к акрилонитрилу) вычислено Si 19,82%. $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ не найдено. При проведении указанных реакций как в стальном автоклаве, так и в запаянных ампулах, в тех же условиях и при том же соотношении исходных компонентов, но без растворителя ацетонитрила, заметных количеств высококипящих кремнесодержащих соединений обнаружено не было.

Взаимодействием 100 г HSiCl_3 с 48 г $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ в 200 мл ацетонитрила в присутствии 10 г $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ было получено 14 г фракции с т. кип. $75-116^\circ$ (40 мм). Разгонкой выделено небольшое количество жидкого продукта с т. кип. $96-98^\circ$ (41,5 мм) — α -изомер. Главный продукт — фракция с т. кип. $117-118^\circ$ (41 мм) и с т. пл. $33-34^\circ$. Проба смешения температуры плавления этого вещества с полученным нами ранее прямым синтезом [4] $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ не показала депрессии. Все опыты проводились в автоклавах из стали ЭЯ1-Т.

ВЫВОДЫ

Конденсацией метил- и этилдихлорсиланов с акрилонитрилом в ацетонитриле и в присутствии пиридина как катализатора синтезированы: β -метилдихлорсилилпропионитрил и β -этилдихлорсилилпропионитрил.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 257.
2. B. Y. Shunichi Nakakura, Shiro Konotsune, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, № 3, 323; там же, стр. 326.
3. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде и В. М. Вдовин, ДАН 100, № 4, 711 (1955).
4. H. Sommer, S. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 73, 5130 (1951).
5. G. Goodman, R. Silverstein, J. Schoolery, J. Am. Chem. Soc. 78, 4493 (1956).
6. R. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).

А. Д. ПЕТРОВ и В. Ф. МИРОНОВ

МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВИНИЛПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА

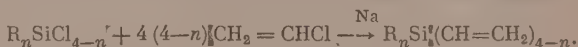
Первое соединение этой группы $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ было получено [1] хлорированием тетраэтилсилана до $\text{Cl}_3\text{SiCHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и дегидрохлорированием последнего спиртовой щелочью. Этот путь синтеза винилпроизводных кремния (хлорирование — дегидрохлорирование) был впоследствии перенесен на другие кремнеорганические соединения, в частности на $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, с использованием иных дегидрохлорирующих

реагентов: хлоролина и хлористого алюминия [2]. Подобным же путем мы осуществили недавно синтез винилтрихлоргермана [3]



Однако этот метод, удовлетворительный для винилсиланов, вследствие невысоких выходов уже мало удобен в случае германия и, вероятно, будет почти не осуществим в случае олова. Прямой синтез упомянутых соединений еще менее удовлетворителен, так как при действии хлористого винила на силил меди с кремнием* или с германием [3] винилпроизводные этих элементов образуются с ничтожными выходами. Присоединение HSiCl_3 и RSiHCl_2 к ацетилену в условиях [6—9] по нашим данным также нельзя считать удобным лабораторно-препаративным способом получения винилпроизводных кремния.

Надо, кроме того, отметить, что все упомянутые выше способы пригодны лишь для синтеза моновинилпроизводных кремния или германия. Для синтеза ди- и поливинилсиланов, как Канадзави [10], так и нами [11], была использована реакция конденсации силанхлоридов с хлористым винилом под действием натрия:



Однако если диметилдивинилсилан образуется при этом с выходом $\sim 20\%$, то $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ этим путем синтезировать нам уже не удалось [12].

Прекрасный метод синтеза гриньярова реагента из бромистого (или хлористого) винила в среде тетрагидрофурана, разработанный Норман [13], побудил нас исследовать возможность конденсации этого реагента с хлоралкилсиланами, германами и станами. Оказалось, что как моно-, так и поливинилпроизводные кремния, германия и олова могут быть синтезированы по этому методу с высокими выходами, что делает этот универсальный путь синтеза бесспорно наиболее удобным. Ниже мы приводим описание условий синтеза некоторых из этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Триэтилвинилстанан $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$ ***. К 11 г магния, помещенных в 50 мл тетрагидрофурана (перегнанного над натрием), добавлено 0,5 г бромистого этила. После реакции добавлено 50 г бромистого винила, растворенных в 100 мл тетрагидрофурана. К получаемому $\text{CH}_2 = \text{CHMgBr}$ приливается 92 мл триэтилхлорстанана [15], при этом наблюдается сильное разогревание и требуется охлаждение колбы. На следующий день тетрагидрофуран из колбы отгоняют, а содержимое ее нагрето на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Далее в колбу было добавлено 200 мл эфира и содержимое ее было разложено водой. Органический слой и эфирные вытяжки из водного слоя объединены и высушены CaCl_2 . После отгонки эфира остаток разогнан на колонке. Получено 10 г триэтилвинилстанана с т. кип. $174-175^\circ$; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,2133; найдено MR 54,87; вычислено MR 54,34; выход 79%.

Найдено %: C 41,36; 41,12; H 7,67; 7,73; Sn 51,27
 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Sn}$. Вычислено %: C 41,25; H 7,79; Sn 50,95

Этилдивинилсилан $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HSi}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. К 20,5 г магния в 125 мл тетрагидрофурана добавлено 90 г бромистого винила в 100 мл тетрагидрофурана. К получаемому $\text{CH}_2 = \text{CHMgBr}$ добавлено 50 г $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HSiCl}_2$. На следующий день кипячение продолжалось 6 ч. После обычной обработки на колонке выделено 10,5 г этилдивинилсилана с т. кип. $93-94,6^\circ$; n_D^{20} 1,4305; d_4^{20} 0,7559; найдено MR 38,40; вычислено MR 38,71; выход 22,2%. В колбе осталось 29 г полимера.

Найдено %: C 64,29; 64,16; H 10,71; 10,71; Si 24,77; 25,20
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Si}$. Вычислено %: C 64,20; H 10,77; Si 25,02

Диэтилдивинилгерман $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Из 18 г магния в 125 г тетрагидрофурана и 80 г бромистого винила в 100 мл тетрагидрофурана приготовлен $\text{CH}_2 = \text{CHMgBr}$, к которому добавлено 69 г $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$. На следующий день тетрагидрофуран отгонял, а остаток нагревался на кипящей водяной бане в течение 5 ч. После обычной обработки на колонке получено 35 г дивинилдиэтилгермана с т. кип. $149,8^\circ$; n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 1,0193; выход 55%.

Найдено %: C 51,95; 51,84; H 8,47; 8,48; Ge 39,28; 39,21
 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Ge}$. Вычислено %: C 51,99; H 8,72; Ge 39,28

* Это наблюдение согласуется с данными Херд [4], но противоречит утверждениям Шокаковского и Кочкина [5].

** В экспериментальной части принимала участие Н. Г. Максимова.

*** О синтезе этого соединения Сейфертом и Стоне [14] нам стало известно, когда настоящая работа была окончена.

В аналогичных условиях были синтезированы $(C_2H_5)_2Si(CH=CH_2)_2$; $C_2H_5Si(CH=CH_2)_3$; $CH_3Si(CH=CH_2)_3$; $(CH_3)_3SiCH=CH_2$; $(C_2H_5)_3Ge(CH=CH_2)_3$; $(C_6H_5)_2Si(CH=CH_2)_2$; $C_6H_5CH_2Si(CH=CH_2)_2$; $C_6H_5Si(CH=CH_2)_3$.

Отметим, что первоначально (12) в растворе тетрагидрофурана, полученного из лесохимического форфура, нам не удалось получить с реагентом Нормана диэтилдивинилсилан.

ВЫВОДЫ

Показано, что конденсация реактива Нормана ($CH_2=CHMgBr$) с хлоралкилсиланами, германами и станами позволяет синтезировать с высокими выходами винилпроизводные указанных элементов с любым количеством винильных радикалов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ 7, 2495 (1937).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 550.
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и И. Е. Долгий, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1146.
4. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
5. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 174.
6. G. H. Wagner, Am. pat. 2637738; С. А. 48, 8254 (1954); С. А. 46, 8894 (1952).
7. C. L. Agre, W. Hilling, J. Am. Chem. Soc. 74, 3895 (1952).
8. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1150.
9. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, ДАН 109, 113 (1956).
10. М. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan. 26, № 9, 493 (1953).
11. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 461.
12. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, ЖОХ 27, 1535 (1957).
13. H. Normant, Bull. Soc. Chim. France 5, 728 (1957).
14. D. Seiffert, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 79, 515 (1957).
15. К. А. Кочешков, ЖОХ 4, 1359 (1934).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. М. САВИЦКИЙ, Д. А. КОЧКИН и Л. В. МУСАТОВА

О СРАВНИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЛАВОВ КРЕМНИЯ С МЕДЬЮ И НИКЕЛЕМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ВИНИЛХЛОРСИЛАНОВ

Ранее была показана возможность получения винилхлорсиланов пропусканием винилхлорида над сплавом кремния и меди [1, 2]. Имеются также патентные данные о каталитическом влиянии таких активаторов сплава кремния и меди, как металлы V—VIII группы [3]. Дальнейшие более детальные исследования, результаты которых описаны нами ниже, показали, что имеет большое значение соотношение компонентов сплава и условия синтеза. При более тщательном анализе сплава кремния и меди, который был описан в нашем предыдущем сообщении [1], было установлено, что он содержал кремния 50%, меди 49,2% и алюминия 0,4%. Получение винилхлорсиланов при помощи сплавов кремния с меньшим содержанием меди, чем 50%, было мало эффективным. Нами также исследовались сплавы кремния, содержащие различные другие металлы: хром, марганец, молибден, кобальт, вольфрам, магний, алюминий, никель, мисметалл. Все опыты проводились при температурах до 700°.

Во всех случаях, за исключением никеля и меди, были получены отрицательные результаты. Из результатов синтеза (таблица) следует, что кремне-никелевый сплав является более активным по сравнению с кремне-медным. Наилучшие результаты синтеза винилхлорсиланов наблюдаются при применении кремне-никелевого сплава состава: кремний 80%, никель 15%. Сплав кремния и никеля, содержащий больше никеля, вызывает образование значительного количества продуктов распада винилхлорида. Так, например, в случае сплава—кремний 50%, никель 50%—основным продуктом реакции является четыреххлористый кремний. В этом случае наблюдается весьма быстрое отравление контактной массы. Практически синтез становится мало эффективным уже после 25—30 ч. Следует предположить, что проведение синтеза во взвешенном слое контактной массы, т. е. в условиях значительного увеличения по-

верхности контактной массы и более благоприятного температурного режима, возможно осуществить с более высокой эффективностью.

Как установлено фракционированием на ректификационной колонке, продукты реакции содержат винилтрихлор- и дивинилдихлорсиланы, а также следующие побочные продукты: силикохлороформ (до 30%), четыреххлористый кремний (до 40—50%), этилдихлорсилан (1,5%), этилтрихлорсилан (3—4%) и высококипящие продукты, состав которых пока не установлен.

1. $2\text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{Si} \rightarrow (\text{CH}_2 = \text{CH})_2\text{SiCl}_2$
2. $3\text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{Si} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHSiCl}_3 + 4\text{C} + 3\text{H}_2$
3. $3\text{CH}_2 = \text{CHCl} + 2\text{Si} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHSiHCl}_2 + \text{CH}_2 = \text{CHSiH}_2\text{Cl} + 2\text{C}$
4. $4\text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{Si} \rightarrow \text{SiCl}_4 + 8\text{C} + \text{CH}_2$
5. $3\text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{Si} \rightarrow \text{HSiCl}_3 + 6\text{C} + 4\text{H}_2$
6. $\text{CH}_2 = \text{CHSiHCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$
7. $\text{CH}_2 = \text{CHSiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$

Наиболее целесообразными реакциями, с точки зрения использования винилхлорида, является получение дивинилдихлор- и винилтрихлорсиланов (уравнения 1 и 2). Образование этилдихлорсилана (уравнение 6) и этилтрихлорсилана (уравнение 7) может быть объяснено гидрированием соответствующих винилхлорсиланов. Водород образуется в результате пирогенетического разложения продуктов реакции и исходного винилхлорида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прямой синтез винилхлорсиланов на сплаве кремний—никель (80:20). В контактную трубку из пержавеющей стали длиной 600 мм и диаметром 42 мм, снабженную термометром, реометром, приемником, холодильником и ловушкой, охлаждаемой сухим льдом с ацетоном, помещалось 450 г сплава* в виде кусочков или крупного порошка. Для более равномерного распределения добавлялись отрезки трубки из тугоплавкого стекла. Сплав просушивался в токе азота при 300° в течение 2 ч. Затем пропускался винилхлорид со скоростью 12—15 г/ч при температуре 420—450°. Было пропущено 689 г винилхлорида в течение 61 ч. Получено 176,0 г жидких продуктов синтеза, которые фракционировались на ректификационной колонке с 20 теоретическими тарелками.

После фракционирования были получены следующие фракции:

Фр. I, 41,2 г (23,4%) по весу) с т. кип. 31—32°; найдено Cl 78,34; 73,25%; d_4^{20} 1,3428. Фр. I содержала в основной части силикохлороформ HSiCl_3 . Литературные данные: т. кип. 31,8° (760 мм), d_4^{20} 1,3438. Вычислено для HSiCl_3 78,51% Cl.

Фр. II, 50,2 г (28,5%) с т. кип. 55—57°; найдено Cl 83,18; 83,00%, которые соответствовали четыреххлористому кремнию.

Фр. III, 2,6 г (1,5%) с т. кип. 62—82°; найдено Cl 55,00; 54,85%; d_4^{20} 1,077, соответствовали этилдихлорсилану. Литературные данные: т. кип. 74,5° (752 мм) d_4^{20} 1,0849. Вычислено для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ 55,0% Cl.

Фр. IV, 26,0 г (14,8%) с т. кип. 88—95°; найдено Cl 65,42; 65,27%; d_4^{20} 1,2588, являлась винилтрихлорсиланом. Литературные данные: т. кип. 92° (742 мм); d_4^{20} 1,2650 [4].

Фр. V, 10,7 г (6,1%) с т. кип. 97—103°; найдено Cl 65,0; 64,78%; d_4^{20} 1,2269. являлась этилтрихлорсиланом. Литературные данные: т. кип. 97—103° (760 мм); d_4^{20} 1,2388.

Фр. VII, 5,6 г (3,2%) с т. кип. 113—120°; найдено Cl 46,05; 46,01%; d_4^{20} 1,0800, содержала дивинилдихлорсилан. Литературные данные: т. кип. 118—119 (754 мм); d_4^{20} 1,0813 (I); вычислено для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 46,30% Cl.

Фр. VIII, 1,8 г (1,2%) с т. кип. 127—130°; найдено Cl 44,81; 44,91%; d_4^{20} 1,131, которые являются диэтилдихлорсиланом. Литературные данные: т. кип. 128—130° (760 мм); d_4^{20} 1,106; вычислено для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 45,15% Cl.

Фр. IX, 27,5 г (15,6%) высококипящего остатка с т. кип. выше 130°.

Результаты синтеза винилхлорсиланов приведены в таблице. В таблице указаны оптимальная температура, время в часах, скорость пропускания винилхлорида. При этих условиях синтез являлся наиболее эффективным. Так, например, дальнейшее проведение синтеза на вышеуказанном сплаве после 61 ч было мало эффективно,

* Сплавы изготовлены Ю. Г. Колониным.

несмотря на увеличение температуры и изменения скорости пропускания винилхлорида. Сплав превратился в рыхлую, черную массу с большим содержанием углерода. В таблице приведены результаты синтеза с применением других сплавов. Опыты проводились, как указано выше.

Таблица

Результаты прямого синтеза винилхлорсиланов с применением сплавов кремния, меди и никеля
(скорость пропускания винилхлорида 12—15 г/час, количество сплава 450 г)

Состав сплава в %			Температура синтеза в °C	Получено продуктов синтеза в г	Время синтеза в часах	Состав продуктов синтеза в %							
Si	Ni	Cu				HSiCl ₃	SiCl ₄	C ₂ H ₅ SiHCl ₂	CH ₃ =CHSiCl ₃	C ₂ H ₅ SiCl ₃	C ₂ H ₅ SiCl ₂ и (CH ₃ =CH) ₂ SiCl ₂	CH ₃ =CH) ₂ ·SiCl ₃	высок. остат. т. кип. выше 120°
80	15	—	420—430	176,0	61,0	23,4	28,5	1,5	14,8	6,1	0,8	3,2	15,6
70	30	—	370—420	152,0	41,0	13,7	52,1	2,2	8,0	4,5	0,9	1,3	15,7
80	50	—	300—360	171,0	20,5	21,6	40,1	3,6	3,3	6,5	1,2	2,8	13,7
50	—	50	470—490	112,0	53,0	20,0	40,0	6,4	16,0	1,6	1,3	—	12,2
80	10	10	420—450	21,0	14,5	13,5	35,4	2,8	11,0	3,9	0,9	—	10,9

ВЫВОДЫ

1. Установлена более высокая эффективность кремне-никелевых сплавов при получении винилхлорсиланов прямым синтезом по сравнению с соответствующими кремне-медными сплавами.

2. Показано, что наиболее пригодным является сплав кремний—никель с содержанием никеля 15% и более.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.VIII.1957

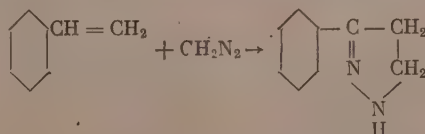
ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 174.
2. D. H. Hurd, G. Am. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
3. Nitsche (ФРГ), Герм. пат. 921566 (1954); РЖХим, 5747, № 2 (1957); С. 1955, 126, № 13, 3005.
4. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1150.

В. В. КОРШАК и В. А. СЕРГЕЕВ

О ПРОДУКТАХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАЗОМЕТАНА К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

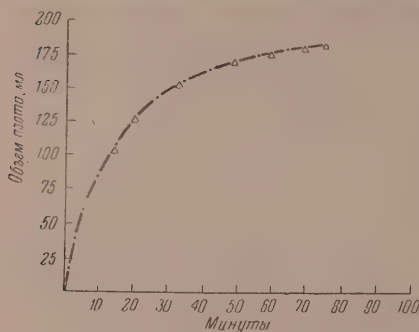
Реакция диазометана с олефинами приводит к образованию различных пиразолинов [1, 2]. Пами были получены пиразолины в результате реакции присоединения диазометана к стиролу, метилакрилату, метилметакрилату, диакрилату этиленгликоля и диметакрилату этиленгликоля. При присоединении диазометана к стиролу был получен 3-фенилпиразолин:



3-фенилпиразолин

3-Фенилпиразолин (т. пл. 45—47°) был охарактеризован в виде хлористоводородной соли и N-нитрозопроизводного (т. пл. 151—153°) и оказался идентичным пиразолину, полученному Ауверсом и Хемке [3] из 3-хлорпропиофенона и гидразингидрата. Таким образом была показана неправильность данных Оливер-Магдала [4] о том, что присоединение диазометана к стиrolу приводит к образованию 4-фенилпиразолина.

Продукты присоединения диазометана к диакрилату этиленгликоля и диметакрилату этиленгликоля в литературе не описаны. В табл. 1 приведены температуры начала распада полученных пиразолинов.



Фиг. 1. Выделение азота при распаде гликолевого эфира пиразолин-3-карбоновой кислоты при температуре 179° (взято 1,13 г вещества)

Кинетика распада гликолевого эфира пиразолин-3-карбоновой кислоты при температуре 179° показана на фиг. 1. Реакция распада протекает как мономолекулярная с константой скорости $k = 0,026 \text{ мин}^{-1}$.

Поскольку в литературе [5] имеются указания на возможность применения пиразолинов в качестве инициаторов радикальной полимеризации, то мы исследовали иницирующую способность полученных пиразолинов.

Способность пиразолинов к инициированию радикальной полимеризации выяснялась на примере таких мономеров, как стирол, метилакрилат и метилметакрилат. В табл. 2 приведены результаты полимеризации стирола при температуре 120—121° в течение 7 ч при применении различных количеств гликолевого эфира 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты.

Как видно из табл. 2, скорость полимеризации не изменяется по сравнению с контрольным образцом. Получен растворимый в бензоле полистирол и никаких следов нерастворимого трехмера не было найдено. Далее была исследована полимеризация стирола при 80° в присутствии 0,5% полученных пиразолинов, а также диазоуксусного эфира, диазометана и перекиси бензоила.

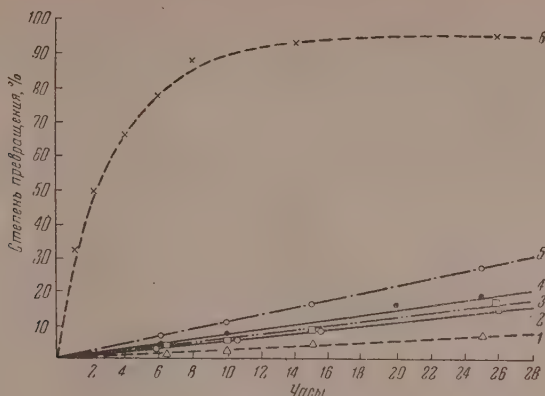
Таблица 1
Температура начала распада некоторых пиразолинов

Наименование пиразолинов	Температура начала распада в °C
Метилловый эфир 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты	98
Метилловый эфир 3,5-диметилпиразолин-5-карбоновой кислоты	111
Гликолевый эфир пиразолин-3-карбоновой кислоты	173
Гликолевый эфир 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты	95

Таблица 2

Концентрация гликолевого эфира 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты в %	0,0	0,15	0,31	0,61	1,23
Степень превращения в %	59,0	61,2	62,5	60,5	59,0

Как видно из фиг. 2, скорость полимеризации стирола почти не изменяется в присутствии пиразолинов по сравнению с термической полимеризацией. Следовательно, эти вещества не обладают способностью инициировать радикальную полимери-



Фиг. 2. Кинетика полимеризации стирола при 80° в присутствии 0,5%: 1 — гликолевого эфира 3-метилпиразолин-3-карбоновой кислоты; 2 — 3-фенилпиразолина; 3 — диазоуксусного эфира; 4 — без инициатора; 5 — гликолевого эфира пиразолин-5-карбоновой кислоты; 6 — перекиси бензоила

зацию стирола. В случае полимеризации метилакрилата или метилметакрилата пиразолины оказались даже ингибиторами реакции, так как в их присутствии даже через 28 ч еще не удавалось выделить твердого полимера.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии диазометана со стиролом образуется 3-фенилпиразолин.
2. Получены продукты присоединения диазометана к гликолевым эфирам акриловой и метакриловой кислот.
3. Изучена кинетика распада гликолевых эфиров пиразолин-3-карбоновой кислоты и 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28.V.1957

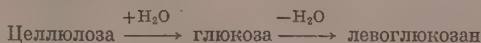
ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Эйстерт, Сб. «Новые методы препаративной органической химии», ИЛ, М., 1950, стр. 116.
2. С. М. Гурвич и А. П. Терентьев, Сборник статей по общей химии, т. I, Изд. АН СССР, Л., 1953, стр. 409.
3. K. Auwers, P. Heimke, Ann 458, 207 (1927).
4. E. Oliveri-Mandala, Gazz, 40, 1, 117 (1910).
5. J. Breitenbach, A. Kaster, Monats. 84, 645 (1953).

А. М. ПАХОМОВ

О РАДИКАЛЬНОМ МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА *

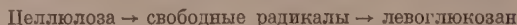
Наиболее распространенное до настоящего времени представление о механизме образования левоглюкозана при термическом распаде целлюлозы в вакууме [1] можно представить схемой:



В нашей работе [2] мы уже указали, что главным направлением реакции термического распада целлюлозы в вакууме является распад целлюлозы по 1—4 гликозидным связям.

* Работа доложена на расширенном коллоквиуме лаборатории природных высокомолекулярных соединений Института органической химии АН СССР в 1955 г.

В развитие исследований по изучению механизма термического распада целлюлозы в вакууме и образования левоглюкозана [3] нами было высказано предположение о радикальном механизме образования левоглюкозана по следующей схеме:



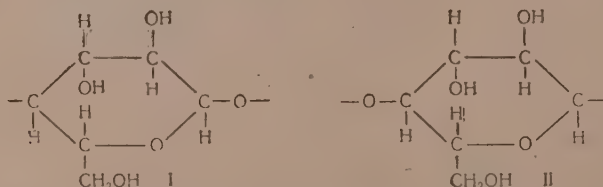
Высказанное предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными. Такие свободные структурные единицы целлюлозы — радикалы — могут быть получены при разрыве 1—4 глюкозидной связи. Отпадает необходимость допускать промежуточную ступень — образование глюкозы, что противоречит экспериментальным данным [2]. Находит объяснение перемещение связей при образовании левоглюкозана из целлюлозы. С точки зрения радикального механизма можно представить себе образование 1,6-ангидро-1,4-глюкозы [4], получение 2,3,6-триметил-1,4-ангидро-1,5-глюкозы при термическом распаде триметилцеллюлозы [5].

Радикальный механизм термического распада целлюлозы, кроме того, хорошо согласуется с литературными данными по химии свободных радикалов при термическом распаде не только простых, но и сложных стабильных органических соединений [6]. В высокомолекулярных гетероциклических соединениях наиболее слабым звеном в цепи обычно является связь углерода с гетероатомом [7]. Это отмечено для полиоксиметилена [8], полиэтиленсебацата и полидиэтиленсебацата [9] и др. Высокий выход левоглюкозана и его строение заставляют нас сделать вывод о том, что наиболее слабым звеном молекулы целлюлозы является 1—4 глюкозидная связь.

По аналогии с литературными данными об образовании из высокомолекулярных веществ, например каучука и др., при низких температурах (180—350°) преимущественно диклинических соединений и при высоких температурах — продуктов более глубокого распада [10—12], можно считать, что при разрыве молекулы целлюлозы по глюкозидным связям 1,4 вначале, вероятно, образуются большие радикалы, которые в дальнейшем могут распадаться по двум направлениям. Первое направление включает в себя внутривидовые перемещения атомов в концевой структурной единице целлюлозы, несущей свободную связь, с одновременным отрывом ее от радикала, взаимным насыщением свободных валентностей и образованием устойчивой нейтральной молекулы левоглюкозана. Затем такие же внутривидовые перемещения происходят со следующей структурной единицей и т. д. Второе направление включает в себя вначале отрыв концевой структурной единицы, образование бирадикала и дальнейшую изомеризацию его в левоглюкозан.

Очевидно, по этому пути происходит термический распад триметилцеллюлозы в вакууме. Молекула триметилцеллюлозы рвется по связям 1—4 и так как гидроксильные группы в исходной молекуле заменены метоксильными группами, возникающие радикалы образуют устойчивые нейтральные молекулы 2,3,6-триметил-1,4-ангидро-1,5-глюкозы путем взаимного насыщения свободных валентностей при первом и четвертом атомах углерода. Во всяком случае, по-видимому, необходимым условием образования левоглюкозана при термическом распаде углеводов является возникновение радикалов со свободными валентностями при первом или четвертом атомах углерода и имеющих такой же химический состав, как и левоглюкозан. Если это условие не выполняется, то образование левоглюкозана мало вероятно.

Как уже указывалось выше, одно из возможных направлений распада больших радикалов ведет к образованию бирадикалов. В этом случае возможно образование бирадикалов (I) и (II):



Согласно литературным данным [6], бирадикалы могут в дальнейшем претерпевать различные химические превращения. Но если радикал, а тем более бирадикал, является изомером нейтральной молекулы, то процесс изомеризации в устойчивую молекулу идет в первую очередь. Поэтому бирадикалы имеют чрезвычайно короткий период жизни и вследствие этого редко способны вызывать цепные реакции [13].

Для образования левоглюкозана из бирадикала (I) следует допустить перемещение гидроксильной группы от шестого углеродного атома к четвертому и замыкание свободной валентности кислорода при первом углеродном атоме с шестым атомом углерода. При образовании левоглюкозана из бирадикала (II) надо допустить насыщение свободной валентности кислорода при четвертом атоме углерода водородом и образование кислородного мостика между первым и шестым атомами углерода. Согласно данным Гинеса [14], молекула левоглюкозана имеет такое пространственное расположение, что замыкание кислородного мостика в положении 1—6 не должно

быть затруднено стерическими факторами, так как расстояние между этими атомами небольшое и расположены они по одну сторону плоскости пиранозного кольца.

Наряду с изложенными главными направлениями превращения бирадикалов в левоглюкозан, в небольшой степени возможны и другие пути изомеризации. Так, при размыкании кислородного мостика 1,5 в бирадикале (II) может легко образоваться 1,6-ангидро-1,4-глюкоза.

Предложенная схема хорошо согласуется с другими существующими предположениями о закономерностях распада больших молекул и образовании циклических соединений [15].

ВЫВОДЫ

1. Высказано предположение о радикальном механизме термического распада целлюлозы в вакууме и образования левоглюкозана.

2. Показано, что радикальный механизм согласуется с существующими экспериментальными данными по химии свободных радикалов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Irvine, J. W. H. Oldham, J. Chem. Soc. **119**, 1744 (1921).
2. В. И. Иванов, О. П. Голова и А. М. Пахомов, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 1266.
3. О. П. Голова, В. И. Иванов, А. М. Пахомов, Е. А. Андриевская и Р. Г. Крылова, Тезисы докладов X конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1956, 68; О. П. Голова, А. М. Пахомов и Е. А. Андриевская, ДАН **112**, № 3 (1957).
4. R. G. Dimler, H. A. Davis, G. E. Hilbert, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1377 (1946).
5. А. М. Пахомов, О. П. Голова и И. И. Николаева, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 521.
6. Ф. О. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1937; У. Уотерс, Свободные радикалы, ИЛ, М., 1948; Н. Н. Семенов, Усп. хим. **20**, 673 (1951).
7. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 97—98.
8. А. М. Бутлеров, Ann. Chem. Pharm. **111**, 242 (1859).
9. П. П. Шорыгин и Е. К. Смольянинова, Синтезы душистых веществ, Пищепромиздат, М., 1938, стр. 178.
10. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 103.
11. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 96.
12. Th. Midgley, A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1215 (1929).
13. Н. Н. Семенов, Усп. хим. **20**, 673 (1951).
14. R. E. Reeves, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2116 (1949).
15. О. Ф. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1937, стр. 137.

О. П. ГОЛОВА, А. М. ПАХОМОВ и Е. А. АНДРИЕВСКАЯ

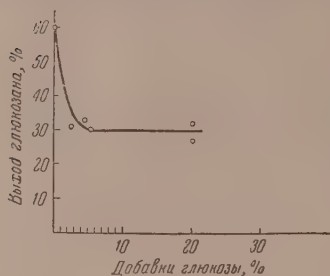
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

СООБЩЕНИЕ 6. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГЛЮКОЗЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВАКУУМЕ

Исследования по термораспаду целлюлозы в вакууме, проведенные нами ранее, привели нас к ряду интересных наблюдений о влиянии на выход левоглюкозана физической структуры целлюлозы [1], длины цепи ее макромолекулы [2]. Кроме того, нами был установлен факт низкого выхода левоглюкозана из гидратцеллюлозы, т. е. легко гидролизуемой целлюлозы [1]. Перечисленные исследования навели нас на мысль о специфическом отрицательном влиянии глюкозы на процесс образования левоглюкозана. Для проверки этого предположения нами и было проведено исследование по влиянию добавки α - и β -глюкозы на процесс образования левоглюкозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термораспад проводился в ранее принятых оптимальных условиях получения левоглюкозана из целлюлозы [1]. Глюкоза вводилась в сферу реакции двумя способами. Вначале термораспад целлюлозы вели в токе продуктов термораспада глюкозы,



Кривая влияния добавки глюкозы к целлюлозе на выход левоглюкозана

вызвано тормозящим действием весьма активных осколков молекулы глюкозы на процесс образования левоглюкозана. Объяснение механизма можно дать только после более детального изучения кинетики процесса термораспада в присутствии глюкозы.

ВЫВОДЫ

Присутствие глюкозы при термическом распаде целлюлозы в количестве от 2 до 20% снижает выход левоглюкозана до 30% по сравнению с выходом его из целлюлозы, равным 55—60%, в аналогичных условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, А. М. Пахомов и Е. А. Андриевская, ДАН 112, № 3, 430 (1957).
2. О. П. Голова, А. М. Пахомов и И. И. Николаева, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 519.

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ C_2H-H И C_2H_3-H МЕТОДОМ ИОННОГО УДАРА

Глубокоуважаемый редактор!

Сформулированный авторами ранее [1] метод, использованный в [2,1] для определения сродства к протону H_2O , CH_3OH и C_2H_5OH , был применен теперь для оценки энергий разрыва связи $C-H$ в C_2H_2 и C_2H_4 . Исследование на специальном масс-спектрометре [3] процессов столкновения ионов $C_2H_2^+$ с молекулами H_2O , а также ионов CH_3OH^+ с молекулами C_2H_2 показало, что реакции: 1) $C_2H_2^+ + H_2O = H_3O^+ + C_2H + Q_1$ и, соответственно, 2) $CH_3OH^+ + C_2H_2 = CH_3OH_2^+ + Q_2 + (Q - \text{тепловой эффект реакции})$ масс-спектрометрически не обнаруживаются. Следовательно, $Q_1 < 0$ и $Q_2 < 0$. Поскольку $J(C_2H_2) = 11,43 \text{ eV}$, $J(H) = 13,59 \text{ eV}$ $P_{H_2O} \geq 167 \text{ ккал/мол}$ [1], $J(H_3OH) = 10,95 \text{ eV}$ и $P_{CH_3OH} > 177 \text{ ккал/мол}$ [2]; из реакции 1) следует: $D(C_2H-H) > 117 \text{ ккал/мол}$; из реакции 2) $D(C_2H-H) > 116 \text{ ккал/мол}$. Спектроскопически установлено [4], что $D(C_2H-H) \leq 121 \text{ ккал/мол}$. В итоге получаем $D(C_2H-H) = 119 \pm 2 \text{ ккал/мол}^*$. Была проделана также оценка нижнего предела возможных значений $D(C_2H_3-H)$. При столкновении ионов $C_2H_4^+$ с молекулами H_2O не обнаруживается реакция 3) $H_2O + C_2H_4^+ = H_3O^+ + C_2H_3 + Q_3$. Следовательно, $Q_3 < 0$. Использование величин $J(C_2H_4) = 10,62 \text{ eV}$, $J(H)$ и P_{H_2O} приводит к неравенству: $D(C_2H_3-H) > 97 \text{ ккал/мол}$.

Е. Л. Франкевич
и В. Л. Тальрозе
Поступило
7. X. 1957

Институт химической физики
Академии наук СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич, ДАН, № 2, 376 (1956).
2. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, ЖФХ (в печати).
3. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, ПТЭ, № 2, 48 (1956).
4. R. Cherton, Bull. Soc. Sci. Liège, 11, 203 (1942).

НОВЫЕ РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТРОПИЛИЯ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами показано, что соли циклогептатриенилия (тропилия) чрезвычайно легко алкилируют («тропилируют») соединения с подвижным водородом. Так бромистый тропилий на холоду реагирует с эфирами β -кетокислот (ацетоуксусным, этилацетоуксусным, диацетоуксусным), β -дикетонами (ацетилацетоном, димедолом), β -дикарбоновыми кислотами и их производными (малоновой кислотой, диануксусным эфиром и др.). Столь же легко соли тропилия реагируют с различными алифатическими альдегидами. Алифатические и жирноароматические кетоны при нагревании также вступают в реакцию с солями тропилия. Соли тропилия легко алкилируют и многие ароматические соединения; на холоду идет реакция с резорцином и флороглюдином, при нагревании — с фенолом, гидрохиноном, α - и β -нафтолами.

* О том, что ацетилен не является исключением из лежащего в основе метода вывода об обнаружимости в масс-спектрометре экзотермических реакций, свидетельствует наблюдавшаяся нами реакция $C_2H_2^+ + NH_3 = C_2H + NH_4^+$.

Окись тропилия (C_7H_7)₂O, в отличие от обычных простых эфиров, в очень мягких условиях алкилирует эфиры β -кетокислот, β -дикетоны и β -дикарбоновые кислоты. Так, с ацетоуксусным эфиром образуется циклогептатриенилацетоуксусный эфир [т. кип. 130° (4 мм), найдено %: C 70,95; H 7,34].

Соли тропилия очень легко присоединяются к соединениям с активированными кратными связями — к виниловым эфирам, цикlopentadienu, фенилацетилену и др. Так, при реакции винилэтилового эфира с солями тропилия получен циклогептатриенилацетальдегид [т. кип. 62° (2 мм), найдено %: C 70,88, H 7,32]; цикlopentadiен с бромистым тропилием в спирте образует циклогептатриенил—бромциклопентен [т. кип. 113° (3 мм), найдено %: C 61,20, H 5,70], а с перхлоратом тропилия в воде — циклогептатриенил — оксидциклопентен [т. кип. 116° (4 мм), найдено %: C 82,61, H 8,06].

Изученные реакции открывают новые возможности для синтеза производных циклогептатриена и тропилия.

М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем
и Д. Н. Курсанов

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич, ДАН № 2, 376 (1956).
2. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, ЖФХ (в печати).
3. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, ПТЭ № 2, 48 (1956).
4. R. Cherton, Bull. Soc. Sci. Liège, 11, 203 (1942).

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1957 г.

№ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- С. З. Макаров и Л. В. Ладейнова. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 12. Тройная система $Zn(OH)_2-H_2O_2-H_2O$ 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль. Кинетические характеристики реакции окисления пропана кислородом с добавками хлора в кварцевых сосудах 18
В. В. Герасимов и И. Л. Розенфельд. Термогальваническая коррозия 29
А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и В. А. Афанасьев. Определение величины удельной поверхности катализаторов в динамических условиях по одному адсорбционному равновесию 32
Г. В. Перегудов, С. В. Маркова, П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ и Е. М. Терентьева. Оптический метод исследования углеводородов. Сообщение 10. Спектры комбинационного рассеяния некоторых нафтен 37

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина и А. Н. Несмеянов. Обменные реакции тетраэтилацетоната циркония 43
М. И. Кабачник и П. А. Российская. О реакции хлорацетилхлорида, трихлорацетилхлорида и фосгена с триалкилфосфитами 48
Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова. Эфиры β -кетифосфиновых кислот. Сообщение 1. Фосфонуксусный эфир, фосфонацетон и их гомологи 54
Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплюск и Е. И. Тинякова. Окислительно-восстановительные системы для инициирования радикальных процессов. Сообщение 2. Инициирование полимеризаций в водных эмульсиях под влиянием обратимых систем, при температуре ниже 0° и изучение микроструктуры полимерной цепи 65
М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов и В. И. Беляев. Исследования в области химических превращений непредельных и высокомолекулярных соединений. Сообщение 7. Сополимеризация винилтретичнобутилового эфира и метилового эфира метакриловой кислоты 70
М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 8. Виниловые эфиры β -(диметиламино)этанола и β -(2,5-дихлорфениламино) этанола 75
И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и В. В. Рохомская. α -Ретокси. Сообщение 8. Превращения α -диокиси β , β -диметилдивинилкетона 80
И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. Г. Бухаров. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 16. Стереохимия диеновой конденсации циклопентадиена с цитраконовым ангидридом и пространственные превращения эндо- и экзоаддуктов 91
И. Н. Назаров и А. В. Семеновский. О направленности реакции хлорметилирования 100
Я. Л. Гольдфарб и П. А. Константинов. О строении продуктов ацилирования и формилирования 2-метил-5-трет. бутилтиофена и 2,5-дитрет. бутилтиофена 112

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова. К вопросу об ионном обмене на дикарбоксилцеллюлозе 118
Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и Г. А. Крылова. Химические превращения целлюлозы при активированном окислении гипохлоритом 120

Е. А. Тимофеева, В. М. Клейменова и Т. П. Добрынина. Применение бромметрического метода определения йодных чисел по Кауфману-Гальперну к некоторым углеводородам состава C_8 и C_6	122
Ю. П. Егоров. О спектрах комбинационного рассеяния кремне-, германий- и оловоорганических соединений с аллильной группой	124

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Б. П. Беринг и В. В. Серпинский	125
---	-----

ХРОНИКА

Сессия международной комиссии по номенклатуре органических соединений	126
---	-----

№ 2

А. Ф. Капустинский. Менделеев и современное развитие его идей	129
---	-----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. З. Макаров и Л. В. Ладейнова. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 13. К изучению свойств перекисных соединений цинка	139
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. Ф. Волькенштейн. Механизм диссоциации двухатомной молекулы при адсорбции на поверхности полупроводника	143
А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов. Исследование дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей с применением радиоуглерода C^{14}	157
Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, К. Г. Руднева и Т. А. Сладкова. Получение гексаметилендиамина гидрированием динитрила адипиновой кислоты на никелевом катализаторе в проточных условиях	166
Ю. И. Хургин, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко. Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α -аминокислот. Сообщение 2. Кинетика поликонденсации этилового эфира глицина	174

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский и М. А. Зверева. Эфиры этилфосфинистой кислоты и их некоторые превращения. Сообщение 7. Смешанные ангидриды этилфосфинистой и диалкилфосфористой кислот, ангидрид этилфосфинистой изопропоксиптилфосфинистой кислот. Диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты	179
Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская. Взаимодействие ацетата ртути с эфирами ксантогеновых кислот	187
Е. Л. Гейфтер и М. И. Кабачник. β -Хлорэтиловые эфиры некоторых кислот фосфора	194
В. Ф. Мионов и В. А. Пономаренко. О некоторых закономерностях хлорирования кремнеорганических соединений	199
И. Н. Назаров и С. И. Завьялов. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. Сообщение 39. Стероидные аналоги, не содержащие кольца В	207
И. Н. Назаров и А. Б. Семеновский. Бромметилирование ароматических углеводородов	212
Я. Л. Гольдфарб и П. А. Константинов. О действии никеля Ренея на простые эфиры ряда тиофена	217
А. В. Богданова и М. Ф. Шостаковский. Исследование в области низкомолекулярной полимеризации. Сообщение 2. Взаимодействие некоторых простых виниловых эфиров с четыреххлористым углеродом под влиянием различных инициаторов	224

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. Н. Август и А. В. Киселев. Энергия адсорбционных сил и теплота адсорбции простых молекул на графите	230
И. В. Жиленков. Дебаевская дисперсия адсорбированной воды при низких температурах	232
Г. В. Быков. Электронные заряды связей в этилене, аллене и бензоле	235
Г. С. Колесников и Л. С. Федорова. Полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора	236
И. Л. Кнуляц и Н. С. Вязанкин. Гидродимеризация нитрила акриловой кислоты	238

ХРОНИКА

Международный конгресс по катализу в Филадельфии	241
Совещание по стандартизации лабораторной посуды	244
Общие собрания Отделения химических наук АН СССР в сентябре — ноябре 1956 г.	248

№ 3

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод	257
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. Герасимов. Защитные потенциалы металлов	263
А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов. Исследование процесса образования углекислого газа при получении дивинила из бутан-бутиленовых смесей	270
Э. А. Блюмберг и Н. М. Эмануэль. Окисление парафина, инициированное двуокисью азота	274

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова. Эфиры β-кетофосфиновых кислот. Сообщение 2. Эфиры ароматического и карбоциклического рядов	284
Б. А. Арбузов и Д. Х. Ярмухаметова. Некоторые этилиденглицериновые эфиры фосфорной, фосфористой и тиофосфорной кислот	292
К. А. Андрианов и Л. М. Волкова. О получении полиорганоборосилоксанов методом гетерофункциональной конденсации	303
А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров. Синтез и свойства некоторых винил-, фенил- и алкилгидридсиланов. Стабилизирующее влияние хлорсилильных групп	310
М. Ф. Шостаковский и Х. И. Кондратьев. Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Сообщение 7. Синтез диметил-α-нафтил-, метил-α-динафтил-, этил-α-динафтил-, α-тринафтилсиланолов	319
И. Н. Назаров и С. И. Завьялов. О влиянии растворителей на способность карбонильных соединений к реакциям Михаэля и С-алкилирования	325
И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 17. Конденсация 1-α-ацетоксивинил-Δ ¹ -циклогексена с малениновым ангидридом	331
М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красильникова. Исследование в области виниларилловых эфиров. Сообщение 5. Некоторые свойства винил-β-нафтилового эфира	339
А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский и Г. К. Красильникова. Исследование в области виниларилловых эфиров. Сообщение 6. Некоторые свойства и превращения винилциклогексилового эфира и его производных	345
Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и Л. К. Кашковская. Превращения толуола и этилбензола в присутствии никельглиноземного катализатора под давлением водорода в проточной системе	353
В. И. Иванов. Строение молекулы целлюлозы и ее распад	358
С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и В. Н. Красулина. Сополимеризация двуэтиленовых углеводородов с винилалкиловыми эфирами. Сообщение 1. Влияние четыреххлористого углерода на механизм сополимеризации дивинила с винилалкиловыми эфирами	366
Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 99. Поликонденсация хлористого метилена с бензолом	375

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. Ф. Миронов, и А. Д. Петров. Синтез и полимеризация соединений, содержащих у атома кремния водород и неперделыйный радикал	383
Н. А. Адрова, М. М. Котон и Ф. С. Флоринский. Получение 2,5-дифенилказола и изучение его спитилиационной эффективности в пластмассах	385

А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский и Г. К. Красильникова. Ионная и радикальная полимеризации и сополимеризация простых виниловых эфиров циклогексанола, β -декалола и β -нафтола	387
О. И. Голова, Е. А. Андриевская, А. М. Пахомов и Н. М. Мерлис. Превращения целлюлозы при повышенных температурах. Сообщение 3. Об образовании левоглюкозана из β -D-глюкозы	389

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, Г. С. Барышева, С. В. Чепиго. Катализаторы гидрирования полисахаридов	392
М. М. Дубинин	392

ХРОНИКА

Общее собрание Отделения химических наук АН СССР 26—27 декабря 1956 г.	393
--	-----

№ 4

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. Корнилов. Металлохимия и некоторые ее задачи	395
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Мұртин и И. А. Ютландов. Радиохимическое исследование реакций глубокого расщепления при облучении разделенных изотопов меди протонами энергии 660 MeV	408
В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов. Адсорбция поверхностно-активных веществ на железном электроде в щелочном растворе	416
О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина. Изучение зависимости каталитической активности бинарных соединений металлов второй группы с неметаллами от положения элементов в периодической системе Менделеева. Сообщение 2. Каталитическое разложение изопропилового спирта на окислах металлов побочной подгруппы второй группы	421
А. М. Рубинштейн, М. И. Дашевский и Н. А. Прибыткова. Применение метода ультратонких срезов в электронной микроскопии катализаторов	431
Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и К. Г. Руднева. Исследование свойств никелевого катализатора, приготовленного разложением двойной никель-магниевои соли муравьиной кислоты	436
А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин и Н. В. Никифорова. Кинетика каталитического восстановления органических перекисей и гидроперекисей. Сообщение 1. Гидрирование гидроперекиси изопропилбензола, этилфенилизопропилперекиси и гидроперекиси тетралина	443

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Р. Г. Петрова. Получение <i>d</i> , <i>l</i> -пролина и <i>d</i> , <i>l</i> -орнитина из 1,4,1,5-тетрахлорпентана	451
К. А. Андрианов, Н. С. Лезнов и А. К. Дабагова. Синтез и полимеризация кремнеорганических соединений, содержащих метакрильную группу	459
Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов. Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена и 1,1,1,3-тетрахлорпропана с ароматическими аминами	466
И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 18. Синтез транс-син-дис-декалин-1,2-дикарбоновой кислоты	471
Я. Л. Гольдфарб и М. Л. Кирмалова. Синтез и превращения некоторых производных ди-2-тиенилметана. Сообщение 4. Кислоты ряда ди-2-тиенилметана и их гидроенолиз	479
И. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова. Превращения <i>n</i> -бутилбензола в присутствии никельглиноземного катализатора в условиях повышенных температур и давлений водорода	485
С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и В. Н. Красулина. Сополимеризация двутеленовых углеводов с винилалкиловыми эфирами. Сообщение 2. Низкотемпературная сополимеризация дивинила с винилалкиловыми эфирами в эмульсиях	490
Е. Б. Миловская, Б. А. Долгопосок и Б. Л. Ерусалимский. Реакции свободных радикалов в растворах. Сообщение 8. Взаимодействие диметилцианометильного и метильного свободных радикалов с гетеном-1, α -метилстиролом и изобутиленом	494
В. И. Исапов, А. А. Чуксанова и Л. Л. Сергеева. Нитрование гидролизного лигнина	503

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. Г. Гоникберг и В. М. Жулин. О термических превращениях тетра-хлорэтилена под давлением	510
М. В. Нейман. Применение кинетического метода для определения порядка реакции	511
Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф. Исследование реакции гидролитического расщепления 1-циклогексиденилциклогексана-2 в циклогексане	512
М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Снегова. Оптическое исследование межмолекулярного взаимодействия $Si \cdots Cl$	515
М. Г. Воронков. Триалкилфторсиланы	517
В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова. Отделение некоторых катионов от трехвалентного железа на оксидцеллюлозах	518
О. П. Голова, А. М. Пахомов и И. И. Николаева. Превращения целлюлозы при повышенных температурах. Сообщение 4. Влияние степени полимеризации целлюлозы на образование левоглюкозана	519
А. М. Пахомов, О. П. Голова и И. И. Николаева. Термический распад триметилцеллюлозы в вакууме	521

№ 5

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. Я. Галахов. Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем. Сообщение 1. Системы $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $MnO - Al_2O_3 - SiO_2$	525
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. Никольский и В. В. Пальчевский. Состояние окислительно-восстановительных индикаторов в растворе	532
Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников. Гидрирование циклопентадиена в бинарных смесях с непредельными углеводородами на Pd- и Pt-чернях	541
В. Д. Крылов, Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева. Исследование связи между активностью и тонкой кристаллической структурой скелетного никелевого катализатора	546
Г. В. Быков. Опыт полукваликативной теории взаимного влияния атомов в органических соединениях. Сообщение 3. Электронные заряды связей и химические свойства молекул. Механизм взаимного влияния атомов	554
Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин. Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α -аминокислот. Сообщение 3. Влияние двуокиси углерода на состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина	563

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. Андрианов и Л. И. Макарова. Об устойчивости связи кремний—углерод у алкилалкоксисиланов, содержащих эфирные группы, при действии нуклеофильных и электрофильных реагентов	569
К. А. Андрианов и Л. М. Волкова. Синтез кремнеорганических соединений, содержащих аминный азот, и реакции их с нуклеофильными и электрофильными реагентами	577
Гильм Камай и Н. А. Чздаева. О реакции взаимодействия хлорангидридов фениларсинистой и алкилмышьяковистых кислот с триэтилфосфитом и триэтилантимониом	585
Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома и Н. С. Федотов. Борорганические соединения. Сообщение 15. Борорганические соединения с асимметрическим атомом бора	589
Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, В. Л. Виноградов и Ю. П. Егоров. Превращения этилциклогексана в контакте с Pd-глиноземом в проточной системе при повышенных температуре и давлении водорода	598
С. С. Новиков, С. И. Хромов и Т. С. Назарова. Синтез и каталитические превращения гемзамещенных цикланов	604
Ж. С. Согомонянц и М. В. Волькенштейн. О стереоизомерии в полиэфирах и полиамидах	611
М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и В. М. Каравая. Синтез сериастых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 14. Ионная полимеризация винилалкилсульфидов	621
В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и Э. А. Краснянская. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 1. О влиянии заместителей у азота на свойства полиамидов из <i>p</i> , <i>p'</i> -диаминодифенилметана	626
В. В. Коршак, И. А. Грибова и М. А. Андреева. Фосфорорганические полимеры. Сообщение 1. Полимеризация циклических эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот	631

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Н. А. Симуклова и О. В. Старовский. О реакционной способности моно- и ди-(*p*-нитрофенил)ферроцена и диацетилферроцена 638
- Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин. Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α -аминокислот. Сообщение 5. О взаимодействии двуокиси углерода с эфирами глицина и его пептидов 640
- К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин. Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α -аминокислот. Сообщение 6. К вопросу о механизме поликонденсации эфиров α -аминокислот 642
- Р. Х. Фрейдлина и Т. А. Кост. Действие нуклеофильных реагентов на соединения типа $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2]_2$ 644
- Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома. Борорганические соединения. Сообщение 16. Эфиры арилкаминаборных кислот 646
- И. А. Ромада, Н. И. Шуйкин и Ю. П. Егоров. Определение чистоты α - и β -н. бутилнафталинов методом ультрафиолетовой спектроскопии 648
- В. М. Караваева, Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковский. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 15. Свободно-радикальная совместная полимеризация тиовиниловых эфиров с некоторыми неопределенными соединениями 650
- Г. С. Колесников и Н. В. Климентова. Трибутилбор—катализатор полимеризации ненасыщенных соединений 652
- Л. Л. Сергеева, А. А. Чуксанова и Н. Н. Шорыгина. О действии разбавленной азотной кислоты на гидролизный лигнин 653
- З. И. Кузнецова, Е. Д. Каверзнева и В. И. Иванов. Влияние кетонной группы на устойчивость гликозидной связи 655

ХРОНИКА

- Двадцатипятилетие журнала «Успехи химии» 657

№ 6

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- С. И. Вольфович. Поисковые исследования в области химии и технологии удобрений и солей. Сообщение 1 661

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Д. П. Тимофеев. Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. Сообщение 1. Анализ ранее полученных экспериментальных данных 670
- Д. Г. Кнорре, Ю. Н. Ляскова и Н. М. Эмануэль. Кинетика окисления жиров 678

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- К. А. Андрианов и В. А. Одинок. Синтез жидких (1—*n*)-гексаметилохлорфенилэтилсилоксанов 684
- Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. А. Нахаметян. Синтез 2-циклобутилбутана и 3-циклобутилпентана 692
- Н. И. Шуйкин и Н. А. Поздняк. Каталитическое алкилирование бензола алкенами в паровой фазе. Сообщение 1. Алкилирование бензола пропаном 697
- Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоски и М. Б. Рабинович. Окислительно-восстановительные системы для иницирования радикальных процессов. Сообщение 4. Окислительно-восстановительные системы для иницирования полимеризации в углеводородных средах 702
- Ф. А. Урманчиев, Е. А. Робинзон, М. Г. Одинок, С. —Х. Г. Кашаев и Б. Ле. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов нефтей Татарии. Сообщение 1. Бензины нефтей Бавлинского и Ромашкинского месторождений 711
- О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова и И. Л. Кнунянц. Структура и свойства оксазолонов 719
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 1. О полиэфирах изомерных фталевых кислот 730
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 2. Полиэфиры изомерных дифенилдикарбоновых кислот 737
- В. В. Коршак и С. В. Виноградова. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 3. О полиэфирах β -метиладипиновой и β -(*p*-нитрофенил) глутаровой кислот 746

А. А. Стрепихеев , И. Л. Кнунянц, Н. С. Николаева и Е. М. Могилевский. О растворении целлюлозы в четвертичных аммониевых основаниях.	750
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кришна Багадур и С. Ранганаяки. Образование аминокислот в воде, содержащей растворенный углекислый газ и коллоидную окись молибдена, под влиянием искусственного света.	754
М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе и К. В. Вацуро. Метод количественного исследования таутомерного кето-дис-транс-энольного равновесия в растворах.	755
Н. А. Адрова и М. М. Котон. Способы получения эффективных сцинтилляционных пластмасс. Сообщение 2. Получение 1,4-ди-[2-(5-фенилксазолил)]бензола и изучение его сцинтилляционной эффективности в полистирольной пластмассе.	758
М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем и Д. Н. Курсанов. О взаимодействии бромтропилидена с пятихлористым фосфором.	760

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская.	762
И. И. Вольнов и А. Н. Шатунина. Образование LiO_2 из $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	762

№ 7

К пятидесятилетию со дня рождения акад. А. В. Топчиева.	765
---	-----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. Вольфович. Поисковые исследования в области химии и технологии удобрений и солей. Сообщение 2.	767
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Фрумкин. Труды А. Н. Баха по химии и его роль в развитии советской физической химии.	776
И. Я. Шляпнотх и Н. М. Эмануэль. Иницирование окисления 2,7-диметилхтана свободными радикалами, образованными при фотолизе солей металлов переменной валентности.	782
О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова. Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации. Сообщение 1. Спирты $\text{C}_2 - \text{C}_3$	787
О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова. Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации. Сообщение 2. Спирты $\text{C}_4 - \text{C}_8$	795
Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. Исследование реакции окисления метана при помощи меченых атомов. Сообщение 2. О механизме образования двуокиси углерода.	801

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. Соколов и К. А. Андрианов. Синтез алкилхлорсилоксанов методом гетерофункциональной конденсации.	806
Б. М. Михайлов и В. А. Вавер. Борорганические соединения. Сообщение 17. О взаимодействии аминных комплексов эфиров диарилборных кислот и литийароматических соединений. Синтез несимметричных бортриариллов.	812
Д. Н. Андреев. Конденсация метилтрихлорсилана в тихих разрядах. Сообщение 2.	818
М. М. Котон, Т. В. Шереметьева и М. Г. Женеvская. Синтез и полимеризация <i>p</i> -третичного бутилфенилметакрилаты. Сообщение 1.	826
О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, С. С. Тайц и И. Л. Кнунянц. α -Ациламино- β -галоидоакриловые кислоты. Сообщение 2. Реакции с аминами и меркаптанами (новый способ получения производных пенальдиновых кислот).	828
И. Л. Кнунянц, и Н. П. Гамбарян. Изомерное превращение лактамов β -аминокислот в дигидрокарбостирилы.	834
И. Н. Назаров и А. В. Семеновский. Пространственный фактор в реакциях электрофильного замещения ароматических углеводов.	840

Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск и В. Н. Рейх. Окислительно-восстановительные системы для инициирования радикальных процессов. Сообщение 5. Окислительно-восстановительные системы для структурирования каучуков в углеводородных растворах	851
М. А. Попов, Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Действие аммиака на циклогептанон в присутствии никелевого катализатора	858
В. В. Коршак и С. В. Виноградова. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 4. О полиэфирах сульфонилдивалерьяновой кислоты	863
В. В. Коршак и С. В. Виноградова. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 5. Полиэфиры дигликолевой кислоты	866

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Д. Петров, Е. Б. Соколова и Гао Чин-Лан. Взаимодействие третичного бутилиллития с эфирами кислот	871
А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова. Получение 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 конденсацией гексахлорциклопентадиена с ацетиленом	873
Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и В. М. Клейменова. Дегидрогенизация п. пентана в присутствии алюмохромового катализатора	875
Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин. О селективном деметилировании п. алканов на скелетном никель-алюминиевом катализаторе	878
П. М. Мерлис, О. П. Голова, К. М. Салдадзе и И. И. Николаева. О применении анионитов для удаления веществ, сопутствующих левоглюкозану, из продукта термического распада целлюлозы в вакууме	880

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

М. Г. Воронков. Получение алкилалкоксиланов из органосилоксанов	882
А. А. Баландин. Точный метод определения относительных адсорбционных коэффициентов	882

№ 8

Георгий Григорьевич Уразов (некролог)	885
---	-----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. Кесслер. О форме кривых ликвидуса двойных систем. Сообщение 1. Системы эвтектического типа с недиссоциирующими компонентами	887
Д. П. Богацкий и Г. Г. Уразов. Основы новой интенсифицированной технологии комплексной химической переработки полиметаллических железных руд	898

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова. Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации. Сообщение 3. Сравнение результатов для различных спиртов	909
Ф. Ф. Волькенштейн. О различных типах связи при химической адсорбции на полупроводниках	916
Ф. Ф. Волькенштейн. О механизме каталитического действия полупроводников	924

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, Ю. Г. Бундель и И. П. Белецкая. Синтез смешанных мышьяковоорганических соединений типа $AsAg^+AsX^-$ и $AsAg^+Ar^-As$ через двойные диазониевые соли	929
А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и Р. М. Хомутов. Присоединение солей ртути к простым и сложным виниловым эфирам в спиртовой среде	942
Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев и А. Н. Несмеянов. Циклические ацетали β -кетоальдегидов и их применение в синтезе алкилнафталинов	949
К. А. Андрианов и И. А. Курашева. Синтез 1- <i>n</i> -гексаметилвинил-этилсилоксанов	956
К. А. Андрианов и В. А. Одинец. О прочности кремнеуглеродной связи в хлорфенилтрихлорсиланах и хлорфенилэтилдихлорсиланах	962
Б. Н. Долгов, Э. В. Кухарская и Д. Н. Андреев. Сложные кремнеорганические эфиры кремнеорганических кислот	968
И. И. Назаров и А. В. Семеновский. О механизме реакции галогидметилирования	972

И. Н. Назаров , А. В. Семеновский и А. В. Камерницкий.	
Препаративный метод синтеза нитрилов с применением ацетонциангидрина	976
С. Н. Ушаков и Л. Б. Трухманова. О сополимеризации хлоропрена и сложных виниловых эфиров. Сообщение 1	980

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. М. Михайлов и В. А. Вавер. Борорганические соединения. Сообщение 18. Новый метод синтеза диарилборных кислот	989
И. А. Шихиев и Л. А. Каютенко. Исследования в области синтеза и превращений непредельных кремнеорганических соединений. Сообщение 5. Синтез смешанных диалкиленовых кремнеорганических гликолей	991
В. А. Пономаренко и Г. Я. Взенкова. Реакция прямого синтеза, галогидного обмена и фотохимического хлорирования метилгалоидгерманов	994
К. Т. Порошин. Об изменении белковой молекулы. Сообщение 1. Взаимодействие продуктов первичной деструкции белка с ангидридами N-карб-оксиглицина, <i>d,l</i> -аланина и <i>d,l</i> -пролина	996
В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 6. Полиэфиры дифенилметан-3,3'-дикарбоновой, дифенилметан-4,4'-дикарбоновой и дифенилкетон-4,4'-дикарбоновой кислот	998
В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков. О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 7. Полиэфиры <i>p</i> -фенилендиуксусной, <i>cis</i> - и <i>trans</i> -гексагидротерефталевых кислот	1000
В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 2. О кинетических особенностях процесса поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами	1002
А. Д. Петров, О. М. Нефедов и Ю. Н. Огибин. Взаимодействие 1-магнийхлор-2-метил-2-фенилпропана [(магнийхлор-трет. бутил) бензола] с хлористыми аллилом и металиллом	1004

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

М. М. Шемякин, Г. А. Равдель, Е. С. Чаман, Ю. Б. Швецов и Е. И. Виноградова. Синтез рацемата саркомицина	1007
--	------

ХРОНИКА

Общее собрание Отделения химических наук АН СССР 22 января 1957 г.	1008
--	------

№ 9

К восьмидесятилетию со дня рождения акад. А. Е. Арбузова

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. Н. Дейчман. О смешанных ферроцианидах индия с рубидием и цезием	1013
--	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина. Энергия адсорбционной связи и теплота адсорбции н. алканов на графитированной саже	1021
Ф. Я. Галахов. Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем. Сообщение 2. Система: $\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1032

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. Китаев и А. Е. Арбузов. Изучение таутомерии и геометрической изомерии азотсодержащих производных карбонильных соединений. Сообщение 1. Полярографическое изучение превращений некоторых фенилгидразонов в метанол	1037
Б. А. Арбузов, М. К. Сайкина и В. М. Зороастрова. Термографическое изучение реакции взаимодействия эфиров этиленгликольфосфористой кислоты с галогидными алкилами	1046
Н. П. Гречкин. Фосфорорганические производные этиленмина. Сообщение 2. Присоединение к этиленамидам диалкилфосфорных кислот галогидо-производных углеводов и галоидов	1053
К. В. Никоноров и З. Г. Сперанская. Синтез смешанных эфирамидов моноотио- и дитиофосфорной кислот	1059
Л. И. Захаркин. Действие азотной кислоты на 1,1,5-трихлорпентен-1 и 1,1-дихлорпентен-1	1064

С. Н. Ушаков и Л. Б. Трухманова. О сополимеризации хлоропрена и сложных виниловых эфиров. Сообщение 2. О «пределе сополимеризации» и о скоростях реакции при совместной полимеризации хлоропрена со сложными виниловыми эфирами	1072
Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева. Борорганические соединения. Сообщение 19. Синтез алкилбордихлоридов	1080
Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, Т. И. Нарышкина и Б. А. Энглин. Индивидуальный состав и антидетонационные свойства сураханского бензина	1086
А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и Ю. П. Егоров. Синтез и свойства некоторых бис-(триметилсилил)пропиленов	1091
И. Н. Назаров и А. В. Семеновский. Получение ароматических кислот окислением боковых цепей в ароматических соединениях азотной кислотой. Сообщение 2	1101
А. Д. Петров, О. М. Нефедов и В. Д. Воробьев. Синтез в вязкостные свойства 1-алкилнафталинов и их декагидропроизводных	1105
Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск и В. Н. Рейх. Окислительно-восстановительные системы для иницирования радикальных процессов. Сообщение 6. Системы с участием кислорода для иницирования процесса окислительной деструкции полимеров	1111
М. М. Надь и К. А. Кочешков. Об избирательном восстановлении при помощи боргидрида натрия полигаллоидных соединений метана	1122
Б. М. Михайлов и П. М. Аронович. Борорганические соединения. Сообщение 20. N-замещенные фенилдиаминбора и В-фенилбразолы	1123
Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома. Борорганические соединения. Сообщения 21. Новые методы синтеза производных бразола	1125
М. Г. Воронков и Б. Н. Долгов. Исследования в области алкоксисиланов. Сообщение 9. β -Форэтоксиланы	1128
С. Л. Киперман, А. А. Баландин и И. Р. Давыдова. Энергия связи никелевого катализатора с кислородом	1129
И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский и Н. В. Комаров. Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Сообщение 8. О взаимодействии простых виниловых эфиров с силанами и β -кремнесодержащими спиртами	1132
В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 3. О кинетике полимеризации ϵ -капролактама в присутствии гексаметилендиаммонийацетата	1134
В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак. Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение 4. Исследование кинетики образования смешанных полиамидов из солей гексаметилендиамина	1136
И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров и Л. А. Каютенко. Исследования в области синтеза и превращений непредельных кремнеорганических соединений. Сообщение 2. Синтез третичных трехатомных γ -кремнесодержащих спиртов апетиленового ряда	1139
М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красилюкова. Исследование в области низкомолекулярной полимеризации. Сообщение 4. Синтез новых оксисилканов	1141

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Е. М. Терентьева и Л. М. Розенберг	1144
--	------

№ 10

Иван Николаевич Назаров (некролог)	1149
--	------

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. Молчанов и Н. Е. Прихидько. Коррозия силикатных стекол щелочными растворами. Сообщение 1. Разрушение кварца, кварцевого стекла и некоторых аппаратных стекол растворами едкого натра и соды	1151
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. М. Самойлов и А. М. Рубинштейн. Исследование физических и химических свойств WS_2 -катализаторов. Сообщение 1. Влияние термической обработки на состав и адсорбционные свойства WS_2 , полученного разложением сульфовольфрамата аммония	1158
В. Б. Герасимов и И. Л. Розенфельд. Влияние температуры на скорость коррозии металлов	1166
Э. А. Блюмберг, В. И. Васильев и Н. М. Эмануэль. Воздействие добавок углеводородов на концентрационные пределы распространения пламени в газовых смесях, содержащих водород	1172

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. К. Кочетков, Е. Д. Хомутова, О. Б. Михайлова и А. Н. Несмеянов. Синтез арилпиразолов	1181
В. П. Глушкова и К. А. Кочешков. Реакция прямого замещения водорода в органических соединениях на таллий (таллирование)	1186
В. П. Глушкова и К. А. Кочешков. Взаимодействие диарилртути с солями трехвалентного таллия как метод синтеза класса Ar_2TiX_2	1193
В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина. Некоторые превращения кремнеорганических соединений с функциональными группами в α - и γ -положениях относительно атома кремния	1199
А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян. Изучение реакции присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям в присутствии платинированного угля	1206
Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров. Превращения н. нонана на платинированном алюмосиликате при повышенных температуре и давлении водорода в проточной системе	1218
Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов. Исследование окиснометаллических катализаторов реформинга бензинов. Сообщение 1. Реформирование бензиновой фракции с т. кип. 96—114° Ильско-Хадыженской нефти на платино-кремнеземеом катализаторе	1223
И. Н. Назаров и А. В. Семеновский. Пространственный фактор в реакциях электрофильного замещения ароматических углеводородов. Сообщение 2.	1229
А. Ф. Николаев и С. Н. Ушаков. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 3. Синтез N-винилимидов яктарной, фталевой и нафталевого кислот	1235
Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров. Конденсация ацетата бензальдегида с винилэтиловым эфиром	1239
М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Т. М. Ушакова. Виниловые соединения в диеновом синтезе. Сообщение 1. Взаимодействие некоторых простых виниловых эфиров с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном	1245

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. Т. Быков, В. Г. Герасимова и Н. И. Залевский. Исследование пористости природных сорбентов методами капиллярной конденсации и вдавливания ртути	1250
В. Б. Лазарев и В. К. Семенченко. О явлении буферности поверхностного натяжения в тройных системах	1252
Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин. О некоторых специфических особенностях скелетного никель-алюминиевого катализатора при гидрогенолизе пентаметиленового цикла	1256
А. Е. Борисов и Н. В. Новикова. α -Стирильные соединения лития, ртути и таллия	1258
М. М. Шемякин, В. И. Майминд и Б. К. Вайчунайте. Изучение механизма реакции азокиссочетания	1260
Я. Л. Гольдфарб, С. З. Тайц и Л. И. Беленький. Новый метод синтеза макроциклических соединений. Получение алициклических соединений из производных тифена	1262
Г. А. Швехгеймер. Новый путь синтеза диэтиламинотетильных производных замещенных пропаргиловых спиртов	1265
И. Н. Назаров, Б. П. Гусев и В. И. Гунар. Полный синтез изопреноидных спиртов	1267

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

А. Крылова и С. Рогинский	1271
В. В. Коршак, С. Л. Сосин и М. В. Чистякова	1271

ХРОНИКА

Всесоюзное совещание по химической переработке нефтяных углеводородов в полупродукты для синтеза волокон и пластических масс	1272
--	------

№ 11

Н. М. Жаворонков. Химическая наука и промышленность СССР	1277
--	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. Ребидер. Некоторые итоги развития физико-химической механики	1284
--	------

Н. М. Эмануэль. Новые проблемы в области цепных реакций	1298
Н. Н. Август, А. А. Исырикин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Л. П. Пошкус. Адсорбционные равновесия и энергия адсорбционных сил	1114
Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Г. А. Фридман. Исследование парофазного гидролиза хлорбензола в присутствии фосфатного катализатора	1328

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Х. Фрейдлина. Реакция теломеризации и химические превращения теломеров	1333
Л. И. Захаркин и В. В. Корнева. Аллильные перегруппировки 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 и близких соединений	1344
И. А. Арбузова и Л. И. Медведева. О полимеризации хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты	1349
Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник. Синтез аминоалкилфосфиновых кислот. Реакция некоторых гетероциклических кетонов с диалкилфосфитами и аммиаком	1357
М. Г. Воронков, В. А. Колесова и В. Н. Згонник. Бис-(триалкилсилил) фосфинаты	1363
В. С. Чугунов. Синтез некоторых трифенилметил- и трифенилэтилсилоксанов	1368
Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем и И. Я. Качкорова. Перегруппировка Курпиуса в ряду изомерных циклогептатриенкарбоновых и норкарadiенкарбоновой кислот	1371
Е. Н. Ростовский, А. Н. Барина и А. И. Волкова. О синтезе виниловых эфиров изомасляной, изовалериановой и капроновой кислот	1379

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. Э. Горемыкин и П. А. Крюков. Потенциометрический метод определения иона натрия при помощи стеклянного электрода с натриевой функцией	1387
А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и В. Н. Дрозд. О магний-органическом соединении селенофена	1389
В. П. Глушкова и К. А. Кочешков. Таллирование дибензофурана	1391
А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Команич. Синтез β -хлор- и β , β -хлорвинилалкилдиалкилдиоросиланов	1393
Б. Н. Долгов и Н. Ф. Орлов. Синтез [тетракис-триалкил (арил)] силокситанов в присутствии третичных аминов	1395
С. Н. Борисов, М. Г. Воронков и Б. Н. Долгов. Диспропорционирование триалкилсиланов	1396
Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, А. П. Беленькая, Г. Я. Кондратьева и П. С. Павлова. Определение неопределенности изопентан-изопрен-изоамиленовых смесей бромметрическими методами	1399
Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. Г. Сальникова. Каталитическое гидрирование метилциклопропилкетона	1401
И. Н. Найденова, В. А. Андреева, В. Т. Быков, С. П. Версен, Е. С. Зяхор и В. Ф. Черный. К изучению действующих веществ женьшеня	1403
Ю. Б. Крюков, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова и А. Н. Башкиров. Синтез бутилового спирта, содержащего радиоактивный изотоп углерода C^{14}	1404
М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 8. Получение препарата поливинилпирролидона пролонгирующего действия	1406
Я. Т. Эйбус и М. Б. Ордян. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 18. Гидроконденсация окиси углерода с пентеном-1 и изомеризация последнего в пентен-2 в условиях этой реакции	1408
Б. Л. Цетлин и С. Р. Рафиков. О действии рентгеновского излучения на полиамиды	1411

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Д. А. Бочвар, И. В. Стапкевич и А. Л. Чистяков. К соотношению между методом электронного газа и методом молекулярных орбит	1414
М. Г. Воронков и Л. М. Чудесова. Расщепление органосилоксанов галогенсиланами	1415

ХРОНИКА

Общие собрания Отделения химических наук Академии наук СССР 30—31 мая и 28 июня 1957 г.	1416
---	------

№ 12

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. Тананаев. Новые данные по химии некоторых редких элементов . .	1421
--	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Фрумкин. О некоторых общих вопросах электрохимической кинетики и теории ионных реакций	1429
--	------

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин. Нитрование фторолефинов двуокисью азота	1439
М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин и В. Л. Виноградов. Исследования в области синтеза и превращений виниловых соединений кремния. Сообщение 3. Получение винил-алкилхлорсиланов взаимодействием ацетилина с водородсодержащими хлорсиланами и исследование их некоторых свойств	1452
М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 9. Синтез виниллактамов и их некоторые свойства.	1457
С. Н. Ушакови С. С. Иванов. О сополимеризации дивинила с винилформиаом	1465
Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Н. Ф. Кононов, И. Л. Гарагин и М. А. Ряшенцева. Исследование окисно-металлических катализаторов реформинга бензинов. Сообщение 2. Реформирование узких бензиновых фракций Ильских нефтей и нефтей Второго Баку на платиновых катализаторах	1472
Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова. Синтез полиариленалкилов. Сообщение 1. Поликонденсация хлористого метилена с галоидопроизводными бензола	1478

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. Л. Киперман, А. А. Баландин и И. Р. Давыдова. О влиянии на активность скелетного никелевого катализатора тонкого измельчения путем вибрационного помола	1482
В. И. Лодочникова, Е. М. Панов и К. А. Кочешков. α -Нафтыльные производные класса ArPdX_3	1484
З. С. Каган. Синтез α -кетокислот через азлактоны N-ацил- α -амино- β -алкил-(арил)акриловой кислоты и новый синтез α -кето- β -метил-н. валериановой кислоты	1486
Г. И. Никишин, В. Д. Воробьев и А. Д. Петров. Теломеризация пропилена и этилена с метилформиаом	1488
А. Д. Петров и В. С. Вдовин. Цианэтилирование метил- и этилди-хлорсиланов	1490
А. Д. Петров и В. Ф. Миронов. Магнийорганический синтез винил-производных кремния, германия и олова	1491
М. Ф. Шостаковский, Е. М. Савицкий, Д. А. Кочкин и Л. В. Мусатова. О сравнительной эффективности сплавов кремния с медью и никелем, применяемых в прямом синтезе винилхлорсиланов	1493
В. В. Коршак и В. А. Сергеев. О продуктах присоединения диазо-метана к непредельным соединениям	1495
А. М. Пахомов. О радикальном механизме термического распада целлюлозы и образования левоглюкозана	1497
О. П. Голова, А. М. Пахомов и Е. А. Андриевская. Превращения целлюлозы при повышенных температурах. Сообщение 6. Влияние добавки глюкозы на образование левоглюкозана при термораспаде целлюлозы в вакууме	1499

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе. Оценка энергии диссоциации $\text{C}_2\text{H} - \text{H}$ и $\text{C}_2\text{H}_3 - \text{H}$ методом ионного удара	1501
М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем и Д. Н. Курсанов. Новые реакции солей тропилия	1502
Содержание за 1957 г.	1503
Авторский указатель	1514
Предметный указатель	1519

УКАЗАТЕЛИ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

за 1957 г.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авгуль Н. Н., Березин Г. И., Киселев А. В. и Лыгина И. А., № 9, 1021
— Исириян А. А., Киселев А. В., Лыгина И. А. и Пошкус Л. П., № 11, 1314
— Киселев А. В., № 2, 230
Адрова Н. А. и Котон М. М., № 6, 758
— Флоринский Ф. С., № 3, 385
Андреев В. М., см. Назаров И. Н.
Андреев Д. Н., № 7, 818
— см. Долгов Б. Н.
Андреева В. А., см. Найденова И. Н.
Андреева М. А., см. Коршак В. В.
Андрианов К. А. и Волкова Л. М., № 3, 303; № 5, 577
— Курашева Н. А., № 8, 956
— Лезнов Н. С. и Дабагова А. К., № 4, 459
— и Макарова Л. И., № 5, 569
— и Одинец В. А., № 6, 684; № 8, 962
— см. Соколов Н. Н.
Андреевская Е. А., см. Голова О. П.
Арбузов А. Е., № 9
— см. Китаев Ю. П.
Арбузов Б. А. и Виноградова В. С., № 1, 54; № 3, 284
— Ризположенский Н. И. и Зверева М. А., № 2; 179
— Сайкина М. К. и Зороастрова В. М., № 9, 1046
— Ярмухаметова Д. Х., № 3, 292
Арбузова И. А. и Медведева Л. И., № 11, 1349
Аронович П. М., см. Михайлов Б. М.
Афанасьев В. А., см. Рубинштейн А. М.
Ахрем А. А., см. Назаров И. Н.
Ахрем И. С., см. Вольбин М. Е.
— см. Курсанов Д. Н.
Бажулин П. А., см. Перегудов Г. В.
Баландин А. А., № 7, 882
— см. Богданова О. К.
— и Щеглова А. П., № 8, 909
— Васюнина Н. А., Барышева Г. С. и Чепиги С. В., № 3, 392
— см. Киперман С. Л.
— Нейман М. Б., Богданова О. К., Исагулянц Г. В., Щеглова А. П. и Попов Е. И., № 2, 157; № 3, 270
— см. Фрейдлин Л. Х.
— Никифорова Н. В., № 4, 443
Барина А. Н., см. Ростовский Е. Н.
Барышева Г. С., см. Баландин А. А.
Батуев М. И., Пономаренко В. А., Матвеева А. Д. и Снегова А. Д., № 4, 515
Башкиров А. Н., см. Крюков Ю. Б.
Беленькая А. П., см. Казанский В. А.
Беленький Л. И., см. Гольдфарб Я. Л.
Белецкая И. П., см. Несмеянов А. Н.
Беломовская Г. П., Долгоплюс Б. А., и Тинякова Е. И., № 1, 65
Бельский И. Ф., см. Попов М. А.
Беляев В. И., см. Шостаковский М. Ф.
Беляков В. М., см. Коршак В. В.
Бердникова Н. Г., см. Шуйкин Н. И.
Березин Г. И., см. Авгуль Н. Н.
Беринг Б. П. и Серпинский В. В., № 1, 125
Блюмберг Э. А., Васильев В. И. и Эмануэль Н. М., № 10, 1172
— Эмануэль Н. М., № 3, 274
Богадкий Д. П. и Уразов Г. Г., № 8, 898
Богданова А. В., см. Шостаковский М. Ф.
— Шостаковский М. Ф., № 2, 224
— Красильников Г. К., № 3, 345; 387
Богданова О. К., см. Баландин А. А.
— Щеглова А. П., № 7, 787; 795
Борисов А. Е. и Новикова Н. В., № 10, 1258
Борисов С. Н., Воронков М. Г. и Долгов Б. Н., № 11, 1397
Бочвар Д. А., Станкевич И. В. и Чистяков А. Л., № 11, 1414
Браинина Э. М., см. Фрейдлина Р. Х.
Бундель Ю. Г., см. Несмеянов А. Н.
Бутюгин В. К., см. Крюков Ю. Б.
Бухаров В. Г., см. Назаров И. Н.
Быков В. Т., см. Найденова И. Н.
— Герасимова В. Г. и Залевский Н. И., № 10, 1250
Быков Г. В., № 2, 235; № 5, 554
Вавер В. А., см. Михайлов Б. М.
Вайцуняйтэ Б. К., см. Шемякин М. М.
Васильев В. И., см. Блюмберг Э. А.
Васюнина Н. А., см. Баландин А. А.
Вацуро К. В., см. Кабачник М. И.
Вдовин В. М., см. Петров А. Д.
Версен С. П., см. Найденова И. Н.
Взенкова Г. Я., см. Пономаренко В. А.
Виноградов В. Л., см. Шостаковский М. Ф.
— см. Шуйкин Н. И.
Виноградова В. С., см. Арбузов В. А.
Виноградова Е. И., см. Шемякин М. М.
Виноградова С. В., см. Коршак В. В.
Волкова А. И., см. Ростовский Е. Н.

- Волкова Л. М., см. Андрианов К. А.
 Волькенштейн М. В., см. Согомонянц Ж. С.
 Волькенштейн Ф. Ф., № 2, 143; № 8, 916; 924
 Вольнов И. И. и Шатутина А. Н., № 6, 762
 Вольпин М. Е., Ахрем И. С. и Курсанов Д. Н., № 6, 760; № 12, 1502
 — см. Курсанов Д. Н.
 Вольфович С. И., № 6, 661; № 7, 767
 Воробьев В. Д., см. Никишин Г. И.
 — см. Петров А. Д.
 Воронков М. Г., № 4, 517; № 7, 882
 — см. Борисов С. Н.
 — Долгов Б. Н., № 9, 1128
 — Колесова В. А. и Згонник В. Н., № 11, 1362
 — Чудесова Л. М., № 11, 1415
 Вязанкин Н. С., см. Кнуянц И. Л.
- Галахов Ф. Я., № 5, 525; № 9, 1032
 Гамбарян Н. П., см. Кнуянц И. Л.
 Гао Чин-Лан, см. Петров А. Д.
 Гаранин И. Л., см. Миначев Х. М.
 Герасимов В. В., № 3, 263
 — Розенфельд И. Л., № 1, 29; № 10, 1166
 Герасимова В. Г., см. Быков В. Т.
 Гефтер Е. Л. и Кабачник М. И., № 2, 194
 Глуховцев В. Г., см. Петров А. Д.
 Глушкова В. П. и Кочешков К. А., № 10, 1186; 1193; № 11, 1391
 Голова О. П., Андриевская Е. А., Пахомов А. М. и Мерлис Н. М., № 3, 389
 — см. Мерлис Н. М.
 — см. Пахомов А. М.
 — — Андриевская Е. А., № 12, 1499
 — — Николаева И. И., № 4, 519
 Головная Р. В., см. Несмеянов А. Н.
 Гольдфарб Я. Л. и Кирмалова М. Л., № 4, 479
 — — Константинов П. А., № 1, 112; № 2, 217
 — Тайц С. З. и Беленький Л. И., № 10, 1262
 Гоникберг М. Г. и Жулин В. М., № 4, 510
 Горемыкин В. Э. и Крюков П. А., № 11, 1387
 Гречкин Н. П., № 9, 1053
 Грибова И. А., см. Коршак В. В.
 Гунар В. И., см. Назаров И. Н.
 Гусев Б. П., см. Назаров И. Н.
- Дабагова А. К., см. Андрианов К. А.
 Давыдова И. Р., см. Киперман С. Л.
 Дашевский М. И., см. Рубинштейн А. М.
 Дейчман Э. Н., № 9, 1013
 Добрынина Т. П., см. Тимофеева Е. А.
 Долгов Б. Н., см. Борисов С. Н.
 — см. Воронков М. Г.
 — Кухарская Э. В. и Андреев Д. Н., № 8, 968
 — Орлов Н. Ф., № 11, 1395
 Долгоплюс Б. А., см. Белоновская Г. П.
 — см. Миловская Е. Б.
 — см. Тинякова Е. И.
 Дрозд В. Н., см. Несмеянов А. Н.
 Дубинин М. М., № 3, 392
 — Заверина Е. Д. и Тимофеев Д. П., № 6, 670
- Егоров Ю. П., № 1, 124
 — см. Миначев Х. М.
 — см. Петров А. Д.
- Егоров Ю. П., см. Ромадан И. А.
 — см. Шуйкин Н. И.
 Ерусалимский Б. Л., см. Миловская Е. Б.
- Жаворонков Н. М., № 11, 1277
 Женева М. Г., см. Котон М. М.
 Жиленков И. В., № 2, 232
 Жулин В. М., см. Гоникберг М. Г.
- Заверина Е. Д., см. Дубинин М. М.
 Завьялов С. И., см. Назаров И. Н.
 Залевский Н. И., см. Быков В. Т.
 Захаркин Л. И., № 9, 1064
 — Корнева В. В., № 11, 1344
 Зверева М. А., см. Арбузов Б. А.
 Згонник В. Н., см. Воронков М. Г.
 Зеленская М. Г., см. Шостаковский М. Ф.
 Зороастрова В. М., см. Арбузов Б. А.
 Зяхор Е. С., см. Найденова И. Н.
- Иванов В. И., № 3, 358
 — см. Каверзнева Е. Д.
 — см. Кузнецова З. И.
 — Леншина Н. Я., Иванова В. С., № 1, 118; № 4, 518
 — Чуксанова А. А. и Сергеева Л. Л., № 4, 503
 Иванов С. С., см. Ушаков С. Н.
 Иванова В. С., см. Иванов В. И.
 Иоффе С. Т., см. Кабачник М. И.
 Исагулян Г. В. см. Баландин А. А.
 Исирияк А. А., см. Авуль Н. Н.
- Кабанов Б. Н., см. Лосев В. В.
 Кабачник М. И., см. Гефтер Е. Л.
 — Иоффе С. Т. и Вагуро К. В., № 6, 755
 — см. Медведь Т. Я.
 — Российская П. А., № 1, 48
 Каверзнева Е. Д., Иванов В. И. и Крылова Г. А., № 1, 120
 — см. Кузнецова З. И.
 Казанский Б. А., Лукина М. Ю. и Нахалетян Л. А., № 6, 692
 — — Сальникова Л. Г., № 11, 1401
 — Стерлигов О. Д., Беленькая А. П., Кондратьева Г. Я. и Павлова П. С., № 11, 1399
- Камай Г. и Чадаева Н. А., № 5, 585
 Камерницкий А. В., см. Назаров И. Н.
 — см. Стерлигов О. Д.
 Капустинский А. Ф., № 2, 129
 Караваева В. М., Прилежаева Е. Н. и Шостаковский М. Ф., № 5, 650
 — см. Шостаковский М. Ф.
 Кашаев С.-Х. Г., см. Урманчеев Ф. А.
 Кашковская Л. К., см. Шуйкин Н. И.
 Качурова И. Я., см. Курсанов Д. Н.
 Каютенко Л. А., см. Шихиев И. А.
 Кесслер Ю. М., № 8, 887
 Кильдишева О. В., Линькова М. Г. и Кнуянц И. Л., № 6, 719
 — — Тайц С. С. и Кнуянц И. Л., № 7, 828
- Киперман С. Л., Баландин А. А. и Давыдова И. Р., № 9, 1129; № 12, 1482
 Кирмалова М. Л., см. Гольдфарб Я. Л.
 Киселев А. В., см. Авуль Н. Н.
 Китаев Ю. П. и Арбузов А. Е., № 9, 1037
 Клейменова В. М., см. Тимофеева Е. А.
 — см. Шуйкин Н. И.
 Климентова Н. В., см. Колесников Г. С.
 Кнорре Д. Г., Лясковская Ю. Н. и Эмануэль Н. М., № 6, 678

- Квунянд И. Л. и Вязанкин Н. С., № 2, 238
 — Гамбарян Н. П., № 7, 834
 Квунянд И. Л. см. Кильдишева О. В.
 — см. Стрелихеев А. А.
 — Фокин А. В., № 12, 1439
 Коган З. С., № 12, 1486
 Козаренко Т. Д., см. Порошин К. Т.
 — — Хургин Ю. И., № 5, 563; 640
 — см. Хургин Ю. И.
 Колесников Г. С. и Климентова Н. В., № 5, 652
 — Коршак В. В. и Смирнова Т. В., № 3, 375; № 12, 1478
 — Федорова Л. С., № 2, 236
 Колесова В. А., см. Воронков М. Г.
 Команич Д., см. Петров А. Д.
 Комаров Н. В., см. Шихиев И. А.
 Кондратьев Х. И., см. Шостаковский М. Ф.
 Кондратьева Г. Я., см. Казанский Б. А.
 Кононов Н. Ф., см. Миначев Х. М.
 Константинов П. А., см. Гольдфарб Я. Л.
 Корнева В. В., см. Захаркин Л. И.
 Корнилов И. И., № 4, 395
 Коршак В. В. и Виноградова С. В., № 6, 746; № 7, 863; 866
 — — Беляков В. М., № 6, 730; 737; № 8, 998; 1000
 — Грибова И. А. и Андреева М. А., № 5, 631
 — см. Колесников Г. С.
 — Сергеев В. А., № 12, 1495
 — Сосин С. Л. и Чистякова М. В., № 10, 1271
 — Фрунзе Т. М. и Краснянская Э. А., № 5, 626
 — см. Харитонов В. М.
 Кост Т. А., см. Фрейдлина Р. Х.
 Кострома Т. В., см. Михайлов Б. М.
 Котон М. М., см. Адрова Н. А.
 — Шереметьева Т. В. и Женева М. Г., № 7, 826
 Кохомская В. В., см. Назаров И. Н.
 Кочетков Н. К., Нифантьев Э. Е. и Несмеянов А. Н., № 8, 949
 — Хомутова Е. Д., Михайлова О. Б. и Несмеянов А. Н., № 10, 1181
 Кочешков К. А., см. Глушкова В. П.
 — см. Лодочникова В. И.
 — см. Надь М. М.
 Кочкин Д. А., см. Шостаковский М. Ф.
 Красильникова Г. К., см. Богданова А. В.
 — см. Шостаковский М. Ф.
 Краснянская Э. А., см. Коршак В. В.
 Краулина В. Н., см. Ушаков С. Н.
 Кришна Багадур и Ранганаики С., № 6, 754
 Круглякова К. Е., и Эмануэль Н. М., № 1, 18
 Крылов В. Д., Фрейдлин Л. Х. и Руднева К. Г., № 5, 546
 Крылов О. В., Рогинский С. З. и Фокина Е. А., № 4, 421
 Крылова А. и Рогинский С., № 10, 1271
 Крылова Г. А., см. Каверзнева Е. Д.
 Крюков П. А., см. Горемыкин В. Э.
 Крюков Ю. В., Бутогин В. К., Либберов Л. Г., Степанова Н. Д. и Башкиров А. Н., № 11, 1404
 Кузнецова З. И., Каверзнева Е. Д. и Иванов В. И., № 5, 655
 Курашева Н. А., см. Андрианов К. А.
 Курсанов Д. Н., Вольпин М. Е., Ахрем И. С. и Качкурова И. Я., № 11, 1371
 — см. Вольпин М. Е.
 Кучеров В. Ф., см. Назаров И. Н.
 Кухарская Э. В., см. Долгов Б. Н.
 Ладейнова Л. В., см. Макаров С. З.
 Лазарев В. Б. и Семенченко В. К., № 10, 1252
 Ле Б., см. Урманчеев Ф. А.
 Лезнов Н. С., см. Андрианов К. А.
 Леншина Н. Я., см. Иванов В. И.
 Либберов Л. Г., см. Крюков Ю. В.
 Линькова М. Г., см. Кильдишева О. В.
 Лодочникова В. И., Панов Е. М. и Кочешков К. А., № 12, 1484
 Лосев В. В. и Кабанов В. Н., № 4, 416
 Лукина М. Ю., см. Казанский Б. А.
 Лудченко И. Ф., см. Несмеянов А. Н.
 Лыгина И. А., см. Август Н. Н.
 Лясковская Ю. Н., см. Кнорре Д. Г.
 Майминд В. И., см. Шемякин М. М.
 Макаров С. З. и Ладейнова Л. В., № 1, 3; № 2, 139
 Макарова Л. И., см. Андрианов К. А.
 Маркова С. В., см. Перегудов Г. В.
 Матвеева А. Д., см. Батуева М. И.
 Медведева Л. И., см. Арбузова И. А.
 Медведь Т. Я. и Кабачник М. И., № 11, 1357
 Мерлис Н. М., см. Голова О. П.
 — — Салдадзе К. М. и Николаева И. И., № 7, 880
 Миловская Е. Б., Долгопосок Б. А. и Ерусалимский Б. Л., № 4, 494
 Миначев Х. М., см. Шуйкин Н. И.
 — — Кононов Н. Ф., Гаранин П. Л. и Ряшенцева М. А., № 12, 1472
 — — Ряшенцева М. А. и Кононов Н. Ф., № 10, 1223
 — — Феофанова Л. М. и Егоров Ю. П., № 10, 1218
 Миронов В. Ф. и Петров А. Д., № 3, 383
 — см. Петров А. Д.
 — Погонкина Н. А., № 10, 1199
 — Пономаренко В. А., № 2, 199
 Михайлов Б. М. и Аронович П. М., № 9, 1123
 — Вавер В. А., № 7, 812, № 8, 989
 — Кострома Т. В., № 5, 646; № 9, 1125
 — — Федотов Н. С., № 5, 589
 — Поваров Л. С., № 10, 1239
 — Щеголева Т. А., № 9, 1080
 Михайлова О. Б., см. Кочетков Н. К.
 Миценгендлер С. П., см. Ушаков С. Н.
 Могилевский Е. М., см. Стрелихеев А. А.
 Молчанов В. С. и Прихидько Н. Е., № 10, 1151
 Мошкина Р. И., Налбандян А. Б., Нейман М. Б. и Феклисов Г. И., № 7, 801
 Мури А. Н. и Ютландов И. А., № 4, 408
 Мусатова Л. В., см. Шостаковский М. Ф.
 Надь М. М. и Кочешков К. А., № 9, 1122
 Назаров И. Н., № 10, 1149
 — Ахрем А. и Кохомская В. В., № 1, 80
 — Гусев Б. П. и Гунаур В. И., № 10, 1267
 — Завьялов С. И., № 2, 207; № 3, 325
 — Кучеров В. Ф. и Андреев В. М., № 3, 334; № 4, 471
 — — Бухаров В. Г., № 1, 91
 — Семеновский А. В., № 1, 100; № 2, 122; № 7, 840; № 8, 972; № 9, 1101, № 10, 1229

- — Камерницкий А. В., № 8, 976
 Назарова Т. С., см. Новиков С. С.
 Найденкова И. Н., Андреева В. А., Быков В. Т., Версен С. П., Зяхор Е. С. и Черный В. Ф., № 11, 1403
 Налбандян А. Б., см. Мошкина Р. И.
 Нарышкина Т. И., см. Шуйкин Н. И.
 Нахатетян Л. А., см. Казанский Б. А.
 Нейман М. Б., № 4, 511
 — см. Баладин А. А.
 — см. Мошкина Р. И.
 Нефедов О. М., см. Петров А. Д.
 Несмеянов А. Н., см. Кочетков Н. К.
 — Луденко И. Ф. и Хомутков Р. М., № 8, 942
 — Перевалова Э. Г., Головная Р. В., Симукова Н. А. и Старовский О. В., № 5, 638
 — Реутов О. А., Бундель Ю. Г., и Белецкая И. П., № 8, 929
 — Сазонова В. А. и Дрозд В. Н., № 11, 1389
 — см. Фрейдлина Р. Х.
 — — Петрова Р. Г., № 4, 451
 Никифорова Н. В., см. Баладин А. А.
 Никишин Г. И., Воробьев В. Д. и Петров А. Д., № 12, 1488
 Николаев А. Ф. и Ушаков С. Н., № 10, 1235
 Николаева И. И., см. Голова О. П.
 — см. Мерлис Н. М.
 — см. Пахомов А. М.
 Николаева Н. С., см. Стрешинцев А. А.
 Никольский Б. П. и Пальчевский В. В., № 5, 532
 Никоноров К. В. и Сперанская З. Г., № 9, 1059
 Нифантьев Э. Е., см. Кочетков Н. К.
 Новиков С. С., Хромов С. И. и Назарова Т. С., № 5, 604
 — см. Шуйкин Н. И.
 Новикова Н. В., см. Борисов А. Е.
 Огибин Ю. Н., см. Петров А. Д.
 Одабашян Г. В., см. Петров А. Д.
 Одинец В. А., см. Андрианов К. А.
 Одинцов М. Г., см. Урманчев Ф. А.
 Ордин М. Б., см. Эйдуз Я. Т.
 Орлов Н. Ф., см. Долгов Б. Н.
 Павлова П. С., см. Казанский Б. А.
 Пальчевский В. В., см. Никольский Б. П.
 Панов Е. М., см. Лодочникова В. И.
 Пахомов А. М., № 12, 1497
 — см. Голова О. П.
 — — Николаева И. И., № 4, 521
 Перегудов Г. В., Маркова С. В., Бажулин П. А., Платэ А. Ф. и Терентьева Е. М., № 1, 37
 Перевалова Э. Г., см. Несмеянов А. Н.
 Петров А. Д. и Вдовин В. М., № 12, 1490
 — Миронов В. Ф., № 12, 1491
 — см. Миронов В. Ф.
 — — Глуховцев В. Г. и Егоров Ю. П., № 9, 1091
 — — Команич Д., № 11, 1393
 — Нефедов О. М. и Воробьев В. Д., № 9, 1105
 — см. Никишин Г. И.
 — — Огибин Ю. Н., № 8, 1004
 — Пономаренко В. А., Соколов Б. А. и Егоров Ю. П., № 3, 310
 — — и Одабашян Г. В., № 10, 1206
 — Петров А. Д., Соколова Е. Б. и Гао Чин-Лан, № 7, 871
 Петрова Р. Г., см. Несмеянов А. Н.
 Платэ А. Ф., см. Перегудов Г. В.
 — Тарасова Г. А., № 7, 873
 Поваров Л. С., см. Михайлов Б. М.
 Погонкина Н. А., см. Миронов В. Ф.
 Поздняк Н. А., см. Шуйкин Н. И.
 Полковников Б. Д., см. Фрейдлин Л. Х.
 Пономаренко В. А., см. Батуев М. И.
 — Взенкова Г. Я., № 8, 994
 — см. Миронов В. Ф.
 — см. Петров А. Д.
 Попов Е. И., см. Баладин А. А.
 Попов М. А., Шуйкин Н. И. и Бельский И. Ф., № 7, 858
 Порошин К. Т., № 8, 996
 — см. Козаренко Т. Д.
 — — Хургин Ю. И., № 5, 642
 — см. Хургин Ю. И.
 Пошкус Л. П., см. Авгуль Н. Н.
 Прибыткова Н. А., см. Рубинштейн А. М.
 Прилежаева Е. Н., см. Караваева В. М.
 — см. Шостаковский М. Ф.
 Прихидько Н. Е., см. Молчанов В. С.
 Рабинович М. Б., см. Тиянкова Е. И.
 Равдель Г. А., см. Шемякин М. М.
 Ранганаяки С., см. Кришна Багадур
 Ребиндер П. А., № 11, 1284
 Рейх В. Н., см. Тиянкова Е. И.
 Реутов О. А., см. Несмеянов А. Н.
 Ризположенский Н. И., см. Арбузов Б. А.
 Рафиков С. Р., см. Цетлин Б. Л.
 Робиназон Е. А., см. Урманчев Ф. А.
 Рогинский С. З., см. Крылов О. В.
 Рогинский С., см. Крылова А.
 Розенберг Л. М., см. Терентьева Е. М.
 Розенфельд И. Л., см. Герасимов В. В.
 Романюк И. А., Шуйкин Н. И. и Егоров Ю. П., № 5, 648
 Российская П. А., см. Кабачник М. И.
 Ростовский Е. Н., Баринаева А. Н. и Волкова А. И., № 11, 1379
 Рубинштейн А. М., Дашевский М. И. и Прибыткова Н. А., № 4, 431
 — см. Самойлов С. М.
 — Слинкин А. А. и Афанасьев В. А., № 1, 32
 Руднева К. Г., см. Крылов В. Д.
 — см. Фрейдлин Л. Х.
 Ряшенцева М. А., см. Миначев Х. М.
 Савицкий Е. М., см. Шостаковский М. Ф.
 Сазонова В. А., см. Несмеянов А. Н.
 Сайкина М. К., см. Арбузов Б. А.
 Салдадзе К. М., см. Мерлис Н. М.
 Сальникова Л. Г., см. Казанский Б. А.
 Самойлов О. Я. и Соколов Д. С., № 3, 257
 Самойлов С. М. и Рубинштейн А. М., № 10, 1158
 Семенов Н. А., см. Фрейдлина Р. Х.
 Семеновский А. В., см. Назаров И. Н.
 Семенченко В. К., см. Лазарев В. Б.
 Сергеев В. А., см. Коршак В. В.
 Сергеева Л. Л., см. Иванов В. И.
 — Чуксанова А. А. и Шорыгина Н. Н., № 5, 653
 Серпинский В. В., см. Беринг Б. П.
 Сидельковская Ф. П., см. Шостаковский М. Ф.
 Симукова Н. А., см. Несмеянов А. Н.

- Сладкова Т. А., см. Фрейдлин Л. Х.
 Слинкин А. А., см. Рубинштейн А. М.
 Смирнова Т. В., см. Колесников Г. С.
 Снегова А. Д., см. Батуев М. И.
 Согомонянц Ж. С. и Волькенштейн М. В., № 5, 611
 Соколов Б. А., см. Петров А. Д.
 Соколов Д. С., см. Самойлов О. Я.
 Соколов Н. Н. и Адрианов К. А., № 7, 806
 Соколова Е. Б., см. Петров А. Д.
 Сорокин О. И., см. Стерлигов О. Д.
 Сосин С. Л., см. Коршак В. В.
 Сперанская З. Г., см. Никоноров К. В.
 Станкевич И. В., см. Бочвар Д. А.
 Старовский О. В., см. Несмеянов А. Н.
 Степанова Н. Д., см. Крюков Ю. Б.
 Стерлигов О. Д., см. Казанский В. А.
 — Камерницкий А. В. и Сорокин О. И., № 2, 244
 Стрелихеев А. А., Кнунянц И. Л., Николаева Н. С. и Могилевский Е. М., № 6, 750
 Тайц С. З., см. Гольдфарб Я. Л.
 Тайц С. С., см. Кильдишева О. В.
 Тальрозе В. Л., см. Франкевич Е. Л.
 Танахаев И. В., № 12, 1421
 Тарасова Г. А., см. Платье А. Ф.
 Терентьева Е. М., см. Перегудов Г. В.
 — Розенберг Л. М., № 9, 1144
 Тинякова Е. И., Долгопосок Б. А. и Рабинович М. Б., № 6, 702
 Тимофеев Д. П., см. Дубинин М. М.
 Тимофеева Е. А., Клейменова В. М. и Добрынина Т. П., № 1, 122
 — см. Шуйкин Н. И.
 Тинякова Е. И., см. Белоновская Г. П.
 — Долгопосок Б. А. и Рейх В. Н., № 7, 851; № 9, 1111
 Топчиев А. В., № 7, 765
 Трухманова Л. Б., см. Ушаков С. Н.
 Уразов Г. Г., № 8, 885
 — см. Богацкий Д. П.
 Урманчев Ф. А., Робинзон Е. А., Одинов М. Г., Кашаев С.-Х. Г. и Б. Ле, № 6, 711
 Ушаков С. Н. и Иванов С. С., № 12, 1465
 — Милленгендлер С. П. и Красулина В. Н., № 3, 366; № 4, 490
 — см. Николаев А. Ф.
 — Трухманова Л. Б., № 8, 980; № 9, 1072
 Ушакова Т. М., см. Шостаковский М. Ф.
 Федорова Л. С., см. Колесников Г. С.
 Федотов Н. С., см. Михайлов Б. М.
 Феклисов Г. И., см. Мошкина Р. И.
 Феоданова Л. М., см. Миначев К. М.
 Флоринский Ф. С., см. Адлова Н. А.
 Фокин А. В., см. Кнунянц И. Л.
 Фокина Е. А., см. Крылов О. В.
 Франкевич Е. Л. и Тальрозе В. Л., № 12, 1501
 Фрейдлин Л. Х., см. Баландин А. А.
 — — Руднева К. Г., № 4, 436
 — — — Сладкова Т. А., № 2, 166
 — — Фридман Г. А., № 11, 1328
 — см. Крылов В. Д.
 — Полковников Б. Д., № 5, 541
 — Шарф В. З., № 4, 512
 Фрейдлина Р. Х., № 11, 1333
 — Брайнина Э. М. и Несмеянов А. Н., № 1, 43
 — Кост Т. А., № 5, 644
 — см. Несмеянов А. Н.
 — Семенов Н. А., № 4, 466
 — Чуковская Е. Ц., № 2, 187
 Фридман Г. А., см. Фрейдлин Л. Х.
 Фрумкин А. Н., № 7, 776; № 12, 1429
 Фрунзе Т. М., см. Коршак В. В.
 — см. Харитонов В. М.
 Харитонов В. М., Фрунзе Т. М. и Коршак В. В., № 8, 1002; № 9, 1134; 1136
 Хомутов А. М., см. Шостаковский М. Ф.
 Хомутов Р. М., см. Несмеянов А. Н.
 Хомутова Е. Д., см. Кочетков Н. К.
 Хромов С. И., см. Новиков С. С.
 Хроника № 1, 126; № 2, 241; 244; 248; № 3, 393; № 5, 657; № 8, 1008; № 10, 1272; № 11, 1416
 Хургин Ю. И., см. Козаренко Т. Д.
 — см. Порошин К. Т.
 — — Козаренко Т. Д., № 2, 174
 Цетлин Б. Л. и Рафиков С. Р., № 11, 1411
 Чадаева Н. А., см. Камай Г.
 Чаман Е. С., см. Шемякин М. М.
 Чекулаева И. А., см. Шостаковский М. Ф.
 Чепиго С. В., см. Баландин А. А.
 Черкашин М. И., см. Шуйкин Н. И.
 Черный В. Ф., см. Найденова И. Н.
 Чистакова М. В., см. Коршак В. В.
 Чистяков А. Л., см. Бочвар Д. А.
 Чудесова Л. М., см. Воронков М. Г.
 Чугунов В. С., № 11, 1368
 Чуковская Е. Ц., см. Фрейдлина Р. Х.
 Чуксанова А. А., см. Иванов В. И.
 — см. Сергеева Л. Л.
 Шарф В. З., см. Фрейдлин Л. Х.
 Шатунина А. Н., см. Вольнов И. И.
 Швехгеймер Г. А., № 10, 1265
 Швецов Ю. В., см. Шемякин М. М.
 Шемякин М. М., Майминд В. И. и Вайчунайте Б. К., № 10, 1260
 — Равдель Г. А. и Чаман Е. С., Швецов Ю. Б. и Виноградова Е. И., № 8, 1007
 Шереметьева Т. В., см. Котон М. М.
 Шихиев И. А. и Каютенко Л. А., № 8, 991
 — Шостаковский М. Ф. и Комаров Н. В., № 9, 1132
 — — — Каютенко Л. А., № 9, 1139
 Шляпникох И. Я. и Эмануэль Н. М., № 7, 782
 Шорыгина Н. Н., см. Сергеева Л. Л.
 Шостаковский М. Ф., см. Богданова А. В.
 — см. Караваева В. М.
 — — Красильникова Г. К., № 3, 339; № 9, 1141
 — — Ушакова Т. М., № 10, 1245
 — Кондратьев Х. И., № 3, 319
 — Кочкин Д. А. и Виноградов В. Л., № 12, 1452
 — Прилежаева Е. Н. и Караваева В. М., № 5, 621
 — Савицкий Е. М., Кочкин Д. А. и Мусатова Л. В., № 12, 1493
 — Сидельковская Ф. П. и Зеленская М. Г., № 6, 762; № 11, 1406; № 12, 1457
 — Хомутов А. М. и Беляев В. И., № 1, 70
 — Чекулаева И. А., № 1, 75
 — см. Шихиев И. А.
 Шуйкин Н. И. и Бердникова Н. Г., № 4, 485

- Шуйкин Н. И., Бердникова Н. Г. и Кашковская Л. К., № 3, 353
 — см. Миначев Х. М.
 — Виноградов В. Л. и Егоров Ю. П., № 5, 598
 — Нарышкина Т. И., № 10, 1272
 — Новиков С. С., Нарышкина Т. И. и Энглин Б. А., № 9, 1086
 — Поздняк Н. А., № 6, 697
 — см. Попов М. А.
 — см. Ромадан И. А.
 — Тимофеева Е. А. и Клейменова В. М., № 7, 875
 — Черкашин М. И., № 7, 878; № 10, 1256
 Щеглова А. П., см. Баланди А. А.
 — см. Богданова О. К.
 Щеголева Т. А., см. Михайлов Б. М.
 Эйдуз Я. Т. и Ордян М. В., № 11, 1408
 Эмануэль Н. М., № 11, 1298
 — см. Блюмберг Э. А.
 — см. Кнорре Д. Г.
 — см. Круглякова К. Е.
 — см. Шляпихин И. Я.
 Энглин Б. А., см. Шуйкин Н. И.
 Ютландов И. А., см. Мурия А. Н.
 Ярмухаметова Д. Х., см. Арбузов-Б. А.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбционное равновесие, определение удельной поверхности катализаторов, № 1, 32
 Адсорбционные коэффициенты, точный метод определения, № 7, 882
 — равновесия, № 11, 1314
 — силы, энергия, № 11, 1314
 — — энергия адсорбционных сил простых молекул на графите, № 2, 230
 Адсорбция н-алканов на графитированной саже, теплота адсорбции, № 9, 1021
 — на поверхности полупроводника, механизм диссоциации двухатомной молекулы, № 2, 143
 — паров бензола на активных углях, изотерма при 20°, № 3, 392
 — поверхностно-активных веществ на железном электроде в щелочном растворе, № 4, 416
 — химическая на полупроводниках, различные типы связи, № 8, 916
 Адсорбционные свойства углеродных адсорбентов, № 6, 670
 Азот, двуокись, нитрование фторолефинов, № 12, 1439
 Азотная кислота, действие на гидролизный лигнин, № 5, 653
 — — окисление боковых цепей в ароматических соединениях для получения ароматических кислот, № 9, 1101
 Акриловая кислота, гидродимеризация нитрила, № 2, 238
 Акрилонитрил, полимеризация в присутствии трибутилбора, № 2, 236
 Аллициклические соединения, получение из производных тиофена, № 10, 1262
 н. Алканы, селективное деметилирование на скелетном никель-алюминиевом катализаторе, № 7, 878
 — теплота адсорбции на графитированной саже, № 9, 1021
 Алкилалкоксиланы, получение из органических оксидов, № 7, 882
 Арилалкиламиноборные кислоты, эфиры, № 5, 646
 Алкилбордихлориды, синтез, № 9, 1080
 Алкилгидридсиланы, синтез и свойства, № 3, 310
 Алкилирование бензола пропиленом, № 6, 697
 Алкилмышьяковистые кислоты, взаимодействие хлорангидридов с триэтилантимонитом, № 5, 585
 — — — с триэтилфосфитом, № 5, 585
 1-Алкилнафталины, вязкостные свойства, № 9, 1105
 — синтез, № 9, 1105
 Алкилоксиланы, содержащие эфирные группы, устойчивость связи кремний-углерод при действии нуклеофильных и электрофильных реагентов, № 5, 569
 Алкилхлорсилоксаны, синтез методом гетерофункциональной конденсации, № 7, 806
 Алкилы галоидные, термографическое изучение реакции взаимодействия с эфирами этиленгликольфосфористой кислоты, № 9, 1046
 Аллен, электронные заряды связей, № 2, 235
 Аллильные перегруппировки 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1, № 11, 1344
 Алумосиликатная тройная система BeO — Al₂O₃ — SiO₂, № 9, 1032
 Аминоалкилфосфиновые кислоты, синтез, № 11, 1357
 β-Аминокислоты, изомерное превращение лактамов, № 7, 834
 α-Аминокислоты, механизм поликонденсации эфиров, № 5, 642
 Аминокислоты, образование в воде, содержащей растворенный углекислый газ и коллоидную окись молибдена, № 6, 754
 Амины третичные, синтез татракис-[триалкил(арил)силокси]титанов, № 11, 1395
 Аммиак, действие на циклогептанон, № 7, 858
 Ангидрид d,l-аланина, взаимодействие с продуктами первичной деструкции белка, № 8, 996
 — изопропоксиэтилфосфинистой кислоты, № 2, 179
 — N-карбоксиглицина, взаимодействие с продуктами первичной деструкции белка, № 8, 996
 Ангидрид d,l-пролина, взаимодействие с продуктами первичной деструкции белка, № 8, 996
 — этилфосфинистой кислоты, № 2, 179
 Аниониты, применение для удаления веществ, отсутствующих левоглюкозону, № 7, 880
 Арилпипразолы, синтез, № 10, 1181
 Ароматические амины, взаимодействие с 1,1,3-тетрахлорпропаном, № 4, 466

- Ароматические амины, взаимодействие с 1,1,1-трихлорпропиленом, № 4, 466
- кислоты, получение, № 9, 1101
- углеводороды, бромметилирование, № 2 212
- — пространственный фактор в реакциях электрофильного замещения, № 7, 840; № 10, 1229
- Артезианские воды, возможные причины вертикальной гидрохимической зональности, № 3, 257
- Ацетали циклические β -кетоальдегидов и их применение в синтезе алкилнафталинов, № 8, 949
- Ацеталь бензальдегида, конденсация с винилэтиловым эфиром, № 10, 1239
- Ацетат ртути, взаимодействие с эфирами ксантогеновых кислот, № 2, 187
- 1- α -Адетоксивинил- Δ^1 -циклогексен, конденсация с малеиновым ангидридом, № 3, 331
- α -Ациламино- β -галоидакриловые кислоты, № 7, 828
- Ацилирование, строение продуктов ацилирования 2-метил-5-трет. буталтиофена и 2,5-ди-трет. бутилтиофена, № 1, 112
- Белковая молекула, изменения, № 8, 996
- Белок, взаимодействие продуктов первичной деструкции с ангидридом *d,l*-аланина, № 8, 996
- — — N-карбоксиглицина, № 8, 996
- — — *d,l*-пролина, № 8, 996
- Бензин Ильско-Хадыженской нефти, реформирование фракции с т. кип. 96—114°, № 10, 1223
- сураханский, индивидуальные состав и антидетонационные свойства, № 9, 1086
- Бензины, нефтей Бавлинского месторождения, № 6, 711
- — Ромашкинского месторождения, № 6, 711
- — Татарии, определение индивидуального углеводородного состава, № 6, 711
- Бензол, алкилирование пропенем, № 6, 697
- поликонденсация галоидопроизводных бензола с хлористым метиленом, № 12, 1478
- — с хлористым метиленом, № 3, 375
- электронные заряды связей, № 2, 235
- Бис-(триалкилсилил)фосфонаты, № 11, 1363
- Бис-(триметилсилил)пропилены, синтез и свойства, № 9, 1091
- Боразол, новый метод синтеза производных, № 9, 1125
- Боргидрид натрия, избирательное восстановление полигалоидных соединений метана, № 9, 1122
- Борорганические соединения, № 5, 589; 646, № 7, 812; № 8, 989; № 9, 1080; 1123; 1125
- — с асимметрическим атомом бора, № 5, 589
- Бортриарилы несимметричные, синтез, № 7, 812
- Бромметилирование ароматических углеводородов, № 2, 212
- Бромметрические методы, определение предельности изопентан—изопрен—изоамиленовых смесей, № 11, 1399
- Бромтропилиден, взаимодействие с пятихлористым фосфором, № 6, 760
- н.Бутилбензол, превращения в присутствии никельгидроземного катализатора, № 4, 485
- Бутан — бутиленовые смеси, исследование процесса образования углекислого газа при получении дивинила из бутан — бутиленовых смесей, № 3, 270
- — — применение C^{14} при исследовании дегидрогенизации, № 2, 157
- трет. Бутиллитий, взаимодействие с эфирами кислот, № 7, 871
- α -н. Бутилнафталин, определение чистоты методом ультрафиолетовой спектроскопии, № 5, 648
- β -н. Бутилнафталин, определение чистоты методом ультрафиолетовой спектроскопии, № 5, 486
- Бутиловый спирт, содержащий C^{14} , синтез, № 11, 1404
- 2,5-ди-трет. Бутилтиофен, строение продуктов ацилирования и формилирования, № 1, 112
- Винил- β -нафтиловый эфир, некоторые свойства, № 3, 339
- Винилалкиловые эфиры, низкотемпературная сополимеризация с дивинилом, № 4, 490
- — — сополимеризация с дивинилом, № 3, 366
- Виниларилловые эфиры, № 3, 339; 345
- Винилалкилсульфиды, ионная полимеризация, № 5, 621
- Винилгидридсиланы, синтез и свойства, № 3, 310
- N-Винилимид нафталевой кислоты, № 10, 1235
- фталевой кислоты, № 10, 1235
- янтарной кислоты, № 10, 1235
- Винилактамы, синтез, № 12, 1457
- Виниловые соединения кремния, № 12, 1452
- эфиры, взаимодействие с гексахлорциклопентадиеном, № 10, 1245
- — — с β -кремнесодержащими спиртами, № 9, 1132
- — — с силинами, № 9, 1132
- — — с циклопентадиеном, № 10, 1245
- — — с четыреххлористым углеродом, № 2, 224
- — присоединение солей ртути, № 8, 942
- — сложные, сополимеризация с хлоропропеном, № 8, 980
- — сополимеризация с хлоропропеном, № 9, 1072
- — этаноламинбв, № 1, 75
- Виниловый эфир изовалериановой кислоты, № 11, 1379
- — изомасляной кислоты, № 11, 1379
- — капроновой кислоты, № 11, 1379
- Винилпроизводные германия, магнийорганический синтез, № 12, 1491
- кремния, магнийорганический синтез, № 12, 1491
- олова, магнийорганический синтез, № 12, 1491
- Винилтретичнобутиловый эфир, сополимеризация с метиловым эфиром метакриловой кислоты, № 1, 70

- Винилформилат, сополимеризация с дивинилом, № 12, 1465
- Винилциклогексильный эфир, некоторые свойства и превращения, № 3, 345
- Н-Винильные соединения, полимеризация и сополимеризация, № 10, 1235
- Винилэтиловый эфир, конденсация с ацетатом бензальдегида, № 10, 1239
- Высокомолекулярные соединения, № 3, 375
- Газовые смеси, содержащие водород, воздействие добавок на концентрационные пределы распространения пламени, № 10, 1172
- Галогенсиланы, расщепление органосилоканов, № 11, 1915
- Галойдметилирование, механизм реакции, № 8, 972
- 1-*n*-Гексаметилвинилэтилсилоксаны, № 8, 956
- Гексаметилендиамин, кинетика образования полиамидов из солей гексаметилендиамин, № 9, 1136
- получение гидрированием динитрила адипиновой кислоты на никелевом катализаторе, № 2, 166
- (1-*n*)-Гексаметилполихлорфенилэтилсилоксаны, синтез, № 6, 684
- 1,2,3,4,7,7-Гексахлорбицикло-(2,2,1)гептадиен-2,5, получение, № 7, 873
- Гексахлордициклопентадиен, взаимодействия с простыми винильными эфирами, № 10, 1245
- Гексахлордициклопентадиен, конденсация с ацетиленом, № 7, 873
- Гемзамещенные цикланы, каталитические превращения, № 5, 604
- — синтез, № 5, 604
- Германий, винилпроизводные, № 12, 1491
- Гетероцепные полиамиды, № 5, 626; № 8, 1002; № 9, 1134; 1136
- полиэфиры, № 6, 730; 737; 746; № 7, 863; 866; № 8, 998; 1000
- Гидридсиланы, реакция присоединения к неопределенным соединениям, № 10, 1206
- Гидрирование гидроперекиси изопропилбензола, № 4, 443
- — тетралина, № 4, 443
- динитрила адипиновой кислоты на никелевом катализаторе в проточных условиях, № 2, 166
- каталитическое метилциклопропилкетона, № 11, 1401
- полисахаридов, катализаторы, № 3, 392
- циклопентадиена в бинарных смесях с неопределенными углеводородами на Pd- и Pt-черных, № 5, 541
- этилфенилизопропилперекиси, № 4, 443
- Гидрогенолиз кислот ряда ди-2-тиенилметана, № 4, 479
- Гидродимеризация нитрила акриловой кислоты, № 2, 238
- Гидроконденсация окиси углерода с пентеном-1, № 11, 1406
- Гидролиз парофазный хлорбензола в присутствии фосфатного катализатора, № 11, 1328
- Гидролитическое расщепление 1-циклогексидиенциклогексана-2, № 4, 512
- Гидроперекись изопропилбензола, гидрирование, № 4, 443
- тетралина, гидрирование, № 4, 443
- Гидрохимическая зональность вертикальная в артезианских водах, № 3, 257
- Гипохлорит, активированное окисление целлюлозы, № 1, 120
- Гликоли кремнеорганические, синтез, № 8, 991
- Pd-Глинозем, превращения этилциклогексана в проточной системе при повышенных температуре и давлении водорода, № 5, 598
- β -D-Глюкоза, образование левоглюкозана, № 3, 389
- Глюкозидная связь, влияние на устойчивость кетонной группы, № 5, 655
- Гомологи фосфонуксусного эфира и фосфон-ацетона, № 1, 54
- Двойные системы, формы кривых ликвидуса, № 8, 887
- Двуокись азота, инициирование окисления парафина, № 3, 274
- углерода, взаимодействие с эфирами глицина и его пептидов, № 5, 640
- — влияние на состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина, № 5, 563
- — исследование механизма образования CO_2 при окислении метана при помощи меченых атомов, № 7, 801
- Дебаевская дисперсия адсорбированной воды при низких температурах, № 2, 232
- Дегидрогенизация бутан-бутиленовых смесей, № 2, 157
- н. пентана, № 7, 875
- спиртов, влияние строения молекул на кинетику, № 7, 787; 795; № 8, 909
- Ди-2-тиенилметан, гидрогенолиз кислот ряда ди-2-тиенилметана, № 4, 479
- Ди-(*p*-нитрофенил)ферроцен, реакционные способности, № 5, 638
- Диазометан, продукты присоединения к неопределенным соединениям, № 12, 1495
- p,p'*-Диаминодифенилметан, влияние на свойства заместителей у азота, № 5, 626
- Диамин, кинетические особенности поликонденсации с дикарбоновыми кислотами, № 8, 1002
- Диарилртуть, взаимодействие с солями трехвалентного таллия, № 10, 1193
- Диэтилферроцен, о реакционной способности, № 5, 638
- Дибензофуран, таллирование, № 11, 1391
- Дивинил, исследование процесса образования углекислого газа при его получении из бутан-бутиленовых смесей, № 3, 270
- низкотемпературная сополимеризация с винилалкиловыми эфирами в эмульсии, № 4, 490
- сополимеризация с винилалкиловыми эфирами, № 3, 366
- — с винилформатом, № 12, 1465
- Дигликолевая кислота, полиэфиры, № 7, 866
- Дигидрокарбостирилы, № 7, 834

- Дикарбоксицеллюлоза, ионный обмен, № 1, 118
- Дикарбоновые кислоты, кинетические особенности поликонденсации с диаминами, № 8, 1002
- β -(Диметиламино)этанол, виниловый эфир, № 1, 75
- 2,7-Диметилотакт, инициирование окисления, № 7, 782
- Диметилдиамометиловый свободный радикал, взаимодействие с изобутиленом, № 4, 494
- Динитрил адипиновой кислоты, гидрирование на никелевом катализаторе для получения гексаметилендиамина, № 2, 166
- α -Диокись β , β -диметилдвинилкетона, превращения, № 1, 80
- Дисперсия дебаевская адсорбированной воды при низких температурах, № 2, 232
- Диссоциация двухатомной молекулы при адсорбции на поверхности полупроводника, № 2, 143
- Дифенилдикарбоновые кислоты, полиэфир, № 6, 737
- 2,5-Дифенилсказол, получение и изучение спитиляционной эффективности, № 3, 385
- Дифференциальные теплоты адсорбции, вычисление по одной изотерме адсорбции, № 1, 125
- 1,1-Дихлор-3-фенилпропен-1, аллильные перегруппировки, № 11, 1344
- 1,1-Дихлорпентен-1, действие азотной кислоты, № 9, 1064
- β -(2,5-Дихлорфениламино)этанол, виниловый эфир, № 1, 75
- Диэтиламинометилные производные замещенных пропаргиловых спиртов, синтез, № 10, 1265
- Диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты, № 2, 179
- Железные руды полиметаллические, основы новой технологии комплексной химической переработки, № 8, 898
- Женьшень, изучение действующих веществ, № 11, 1403
- Жиры, кинетика окисления, № 6, 678
- N-Замещенные фенилдиаминобора, № 9, 1123
- Защитные потенциалы металлов, № 3, 263
- Изомеризация пентена-1 в пентен-2, в условиях гидроконденсации с окисью углерода, № 11, 1406
- Изопентан — изопрен — изоамиловые смеси, определение неопределенности бромометрическими методами, № 11, 1399
- Изопреноидные спирты, полный синтез, № 10, 1267
- Изопропиловый спирт, каталитическое разложение на окислах металлов побочной подгруппы второй группы, № 4, 421
- Изотерма адсорбции, вычисление дифференциальных теплот адсорбции, № 1, 125
- Изотерма адсорбции паров азота на активных углях при -195° , № 3, 392
- — — бензола на активных углях при 20° , № 3, 392
- Индикаторы окислительно-восстановительные в растворе, № 5, 532
- Индий, смешанные ферроцианиды с рубидием и цезием, № 9, 1013
- Инициирование окисления 2,7-диметилотактана свободными радикалами, № 7, 782
- полимеризации в водных эмульсиях под влиянием обратимых систем, № 1, 65
- Йодные числа, определение бромометрическим методом по Кауфману-Гальперну в углеводородах состава C_5 и C_6 , № 1, 122
- Ионный обмен на дикарбоксицеллюлозе, № 1, 118
- Ионная полимеризация винилалкилсульфидов, № 5, 621
- — — простых виниловых эфиров β -декалола, № 3, 387
- — — — β -нафтола, № 3, 387
- — — — циклогексанола, № 3, 387
- Итоги развития физико-химической механики, № 11, 1284
- ϵ -Капролактан, кинетика полимеризации, № 9, 1134
- Карбонильные соединения, влияние растворителей на способность к реакциям Михаэли и С-алкилирования, № 3, 325
- Катализ, Международный конгресс по катализу в Филадельфии, № 2, 241
- Катализатор алюмо-хромо-калиевый, дегидрогенизация n-пентана, № 7, 875
- никелевый, гидрирование динитрила адипиновой кислоты в проточных условиях, № 2, 166
- — действие аммиака на циклогептанов, № 7, 858
- — приготовленный разложением двойной никель-магниевои соли муравьиной кислоты, № 4, 436
- — энергия связи с кислородом, № 9, 1129
- никель-алюминиевый, специфические особенности при гидронолизе пентаметиленового цикла, № 10, 1256
- никель-глиноземный, превращения n-бутилбензола, № 4, 485
- — — толуола, № 3, 353
- — — этилбензола, № 3, 353
- скелетный никелевый, влияние на активность тонкого измельчения, № 12, 1482
- — — исследование связи между активностью и тонкой кристаллической структурой, № 5, 546
- — никель-алюминиевый, селективное дегидрирование n-алканов, № 7, 878
- фосфатный, исследование парофазного гидролиза хлорбензола, № 11, 1328
- Катализаторы WS_2 , № 10, 1158
- гидрирования полисахаридов, № 3, 392
- окиснометаллические реформинга бензина, № 10, 1223; № 12, 1472
- определение величин удельной поверхности в динамических условиях по

- одному адсорбционному равновесию, № 1, 32
- применение метода ультратонких срезов в электронной микроскопии катализаторов, № 4, 431
- Каталитическое действие полупроводников, № 8, 924
- разложение изопропилового спирта на окислах металлов побочной подгруппы второй группы, № 4, 421
- Каучуки, окислительно-восстановительные системы для структурирования, № 7, 851
- Кварц, разрушение растворами едкого натра и соды, № 10, 1151
- Кварцевое стекло, разрушение растворами едкого натра и соды, № 10, 1151
- β -Кетоальдегиды, применение циклических ацеталей в синтезе алкилнафталинов, № 8, 949
- Кетонная группа, влияние на устойчивость глюкозидной связи, № 5, 655
- Кетоны гетероциклические, реакция с диалкилфосфитами и аммиаком, № 11, 1357
- α -Кетоокиси, № 1, 80
- Кинетика дегидрогенизации спиртов, влияние строения молекул, № 7, 787; № 8, 909
- окисления жиров, № 6, 678
- поликонденсации этилового эфира глицина, № 2, 174
- реакции окисления пропана кислородом, № 1, 18
- Кинетический метод, применение для определения порядка реакции, № 4, 511
- Кислород, кинетика окисления пропана, № 1, 18
- Кислота дигликолевая, полиэфиры, № 7, 866
- изовалериановая, виниловый эфир, № 11, 1379
- изомасляная, виниловый эфир, № 11, 1379
- капроновая, виниловый эфир, № 11, 1379
- β -метиладипиновая, полиэфиры, № 6, 746
- β -(*p*-нитрофенил)глутаровая, полиэфиры, № 6, 746
- сульфонилдивалериановая, полиэфиры, № 7, 863
- транс-син-цис-декалин-1,2-дикарбоновая, синтез, № 4, 471
- Кислоты α -ациламино- β -галоидоакриловые, № 7, 828
- диариборные, синтез, № 8, 989
- дифенилдикарбоновые, полиэфиры, № 6, 737
- β -кетофосфиновые, эфиры, № 1, 54
- кремнеорганические, сложные эфиры, № 8, 968
- ксантогеновые, взаимодействие ацетата ртути с эфирами ксантогеновых кислот, № 2, 187
- пенадиновые, новый способ получения производных, № 7, 828
- ряда ди-2-тиенилметана, № 4, 479
- фталевые, полиэфиры, № 6, 730
- Комплексная химическая переработка полиметаллических железных руд, № 8, 898
- Конгресс по катализу в Филадельфии, № 2, 241
- Конденсация 1- α -ацетоксивинил- Δ^1 -циклогексена с малеиновым ангидридом, № 3, 331
- гетерофункциональная, получение полиорганоборосилоксанов, № 3, 303
- метилтрихлорсилана в тихих разрядах, № 7, 818
- Концентрационные пределы распространения пламени в газовых смесях, содержащих водород, № 10, 1172
- Коррозия металлов, влияние температуры на скорость коррозии, № 10, 1166
- термогальваническая, № 1, 29
- Кремнеорганические кислородсодержащие соединения, № 3, 319; № 9, 1132
- кислоты, сложные кремнеорганические эфиры, № 8, 968
- неопределенные соединения, № 8, 991; № 9, 1139
- соединения, некоторые закономерности хлорирования, № 2, 199
- содержащие аминный азот, реакции с нуклеофильными реагентами, 5, 577
- — — синтез, № 5, 577
- — метакрильную группу, полимеризация, № 4, 459
- соединения, содержащие метакрильную группу, синтез, № 4, 459
- с функциональными группами в α - и γ -положениях, превращения, № 10, 1199
- β -Кремнесодержащие спирты, взаимодействие с простыми виниловыми эфирами, № 9, 1132
- Кремнесодержащие третичные трехатомные спирты ацетиленового ряда, синтез, № 9, 1139
- Кремний, виниловые соединения, № 12, 1452
- винилпроизводные, № 12, 1491
- синтез соединений, содержащих у атома кремния водород и неопределенный радикал, № 3, 383
- сравнительная эффективность сплавов кремния с медью и никелем в прямом синтезе винилхлорсиланов, № 12, 1493
- Кремнийуглерод, устойчивость связи у алкилалкоксисиланов, содержащих эфирные группы, при действии нуклеофильных и электрофильных реагентов, № 5, 569
- Лабораторная посуда, совещание по стандартизации, № 2, 244
- Лактамы β -аминокислот, изомерное превращение, № 7, 834
- Левоглюкозан, образование из β - α -глюкозы, № 3, 389
- при термическом распаде целлюлозы, № 12, 1497
- влияние добавки глюкозы на образование левоглюкозана при термическом распаде целлюлозы, № 12, 1499
- влияние степени полимеризации целлюлозы на образование левоглюкозана, № 4, 519
- применение анионитов для удаления сопутствующих веществ, № 7, 880
- Лигнин гидролизный, нитрование, № 4, 503

- Лигнин гидролизный действие разбавленной азотной кислоты, № 5, 653
- Литий, образование LiO_2 , № 6, 762
- α -стирильные соединения, № 10, 1258
- Магнийорганическое соединение селенофена, № 11, 1389
- 1-Магнийхлор-2-метил-2-фенилпропан, взаимодействие с хлористым аллилом, № 8, 1004
- — с металлилом, № 8, 1004
- Макроциклические соединения, новый метод синтеза, № 10, 1262
- Малеиновый ангидрид конденсации с 1-ацетоксивинил- Δ^1 -дихлоргексеном, № 3, 331
- Межмолекулярное взаимодействие, оптическое исследование, № 4, 515
- Менделеев и современное развитие его идей, № 2, 129
- Металлохимия и ее задачи, № 4, 395
- Металлы, влияние температуры на скорость коррозии, № 10, 1166
- защитные потенциалы, № 3, 263
- Метан, восстановление боргидридом натрия полигалоидных соединений, № 9, 1122
- исследование реакции окисления при помощи меченых атомов, № 7, 801
- Метанол, полиграфическое изучение превращений фенилгидразонов в метаноле, № 9, 1037
- 2-Метил-5-гет. бутилтиофен, строение продуктов ацилирования и формилирования, № 1, 112
- Метилгалоидгерманы, реакция галоидного обмена, № 8, 994
- — прямого синтеза, № 8, 994
- — фотохимического хлорирования, № 8, 994
- Метилгирролидон, синтез, № 6, 762
- Метилдихлорсилан, цианэтирование, № 12, 1490
- Метиловый эфир метакриловой кислоты, сополимеризация с винилтретично-бутиловым эфиром, № 1, 70
- Метилтрихлорсилан, конденсация в тихих разрядах, № 7, 818
- Метилформиат, теломеризация с пропиленом, № 12, 1488
- — с этиленом, № 12, 1488
- Метилциклопропилкетон, каталитическое гидрирование, № 11, 1401
- Метильный свободный радикал, взаимодействие с изобутиленом, № 4, 494
- Метод бромометрический, определение йодных чисел по Кауфману-Гальперну, применение к углеводородам состава C_5 и C_6 , № 1, 122
- ионного удара, № 12, 1501
- количественного исследования таутомерного keto-цис-транс-энольного равновесия в растворах, № 6, 755
- молекулярных орбит, № 11, 1414
- оптический исследования углеводородов, № 1, 37
- ультратонких срезов применение в электронной микроскопии катализаторов, № 4, 431
- "электронного газа, № 11, 1414
- Механизм взаимного влияния атомов, № 5, 554
- реакции азоксисочетания, № 10, 1260
- — галоидметилирования, № 8, 972
- Молекулы двухатомные, механизм диссоциации при адсорбции на поверхности полупроводника, № 2, 143
- Моно-(p -нитрофенил)ферроцен, реакционные способности, № 5, 638
- Мышьяковоорганические соединения, синтез через двойные диазониевые соли, № 8, 929
- Натрий, потенциометрический метод определения, № 11, 1387
- Нафтенны, спектры комбинационного рассеяния, № 1, 37
- α -Нафтильные производные класса AgPbX_3 , № 12, 1484
- Непределенность изопентан-изопрен-изоамиленовых смесей, определение бромометрическим методом, № 11, 1399
- Непределенные соединения, присоединение к гидридсиланам в присутствии платинированного угля, № 10, 1206
- — продукты присоединения диазометана, № 12, 1495
- Нефти Второго Баку, реформирование узких фракций, № 12, 1472
- Ильские, реформирование узких фракций, № 12, 1472
- Низкомолекулярная полимеризация, № 2, 224
- Никелевый катализатор, приготовленный разложением двойной никельмагниевои соли муравьиной кислоты, № 4, 436
- — скелетный, влияние на активность тонкого измельчения, № 12, 1482
- — энергия связи с кислородом, № 9, 1129
- Никель-алюминиевый катализатор, особенности при гидрогенолизе пентаметилевого цикла, № 10, 1256
- Никель-глиноземный катализатор, превращение n -бутилбензола, № 4, 485
- — — толуола, № 3, 353
- — — этилбензола, № 3, 353
- Никель Ренея, действие на простые эфиры ряда тиофена, № 2, 217
- Нитрил акриловой кислоты, гидродимеризация, № 2, 238
- Нитрилы, синтез с применением ацетонциангидрина, № 8, 976
- Нитрование гидролизного лигнина, № 4, 503
- Номенклатура химических соединений, № 1, 126
- n -Нонан, превращения на платинированном алюмосиликате, № 10, 1218
- Норкарadiensкарбонная кислота, перегруппировка Курциуса, № 11, 1373
- Нуклеофильные реагенты, действие на соединения типа $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2]_2$, № 5, 644
- Образование надперекиси лития (LiO_2), № 6, 762
- Общие собрания Отделения химических наук, № 2, 248; № 3, 393; № 8, 1008; № 11, 1416
- Окислительная деструкция полимеров, инициирование системами с участием кислорода, № 9, 1111
- Окислительно-восстановительные индикаторы в растворе, № 5, 532
- — системы для инициирования ради-

- кальных процессов, № 1, 65; № 7, 851; № 9, 1111
- Окиснометаллические катализаторы реформинга бензинов, № 10, 1223
- Оксазолон, свойства, № 6, 719
- строение, № 6, 719
- Оксисилканы, синтез, № 9, 1141
- Оксидцеллюлоза, отделение некоторых катионов от трехвалентного железа на оксидцеллюлозах, № 4, 518
- Олово, винилпроизводные, № 12, 1491
- Определение порядка реакции кинетическим методом, № 4, 511
- Оптический метод исследования углеводов, № 1, 37
- Оптическое исследование межмолекулярного взаимодействия Si...Cl , № 4, 515
- Органические соединения, реакции прямого замещения водорода на таллий, № 10, 1186
- Органосилоксаны, получение алкилалкоксиланов, № 7, 882
- расщепление галогенилсанами, № 11, 1415
- d,l*-Орнитин, получение из 1,1,1,5-тетрахлорпентана, № 4, 451
- Парафин, окисление, инициированное двуокисью азота, № 3, 274
- Перальдиновые кислоты, новый способ получения производных, № 7, 828
- н. Пентаг, дегидрогенизация в присутствии алюмохромокалиевого катализатора, № 7, 875
- Пентен-1, гидроконденсация с окисью углерода, № 11, 1406
- Перекись водорода, изучение систем с перекисью водорода, № 1, 3; № 2, 139
- Перекисные соединения цинка, изучение свойств, № 1, 139
- Платинированный алюмосиликат, превращения н.нонана, № 10, 1218
- Поверхностно-активные вещества, адсорбция на железном электроде, № 4, 416
- Поверхностное натяжение в тройных системах, явление буферности, № 10, 1252
- Полиамиды, действие рентгеновского излучения, № 11, 1408
- Полиамиды из *p,p'*-диаминодифенилметана, влияние заместителей у азота на свойства, № 5, 626
- кинетика образования из солей гексаметилендиамина, № 9, 1136
- стереоизомерия, № 5, 611
- Поливинилпирролидон, получение препарата пролонгирующего действия, № 11, 1404
- Полигалоидные соединения метана, избирательное восстановление при помощи боргидрида натрия, № 9, 1122
- Поликонденсация диаминов с карбоновыми кислотами, № 8, 1002
- хлористого метилена с бензолом, № 3, 375
- — с галоидопроизводными бензола, № 12, 1478
- этилового эфира глицина, № 2, 174
- — — влияние двуокиси углерода на состав продуктов, № 5, 563
- эфиров α -аминокислот, механизм, № 5, 642
- Полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора, № 2, 236
- в водных эмульсиях, инициирование под влиянием обратимых систем, № 1, 65
- в углеводородных средах, инициирование окислительно-восстановительными системами, № 6, 702
- ионная винилалкилсульфидов, № 5, 621
- ϵ -капролактама в присутствии гексаметилендиаммонийадипината, № 9, 1134
- кремнеорганических соединений, содержащих метакрильную группу, № 4, 459
- ненасыщенных соединений, катализатор трибутилбор, № 5, 652
- низкомолекулярная, № 2, 224
- *p*-трет. бутилфенилметакрилата, № 7, 826
- свободно-радикальная тиовиниловых эфиров с неопределенными соединениями, № 5, 650
- соединений, содержащих у атома кремния водород и неопределенный радикал, № 3, 383
- хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты, № 11, 1349
- циклических эфиров алкилфосфиновых кислот, № 5, 631
- — — арилфосфиновых кислот, № 5, 631
- Полимеры, инициирование процесса окислительной деструкции, № 9, 1111
- фосфорорганические, № 5, 631
- Полиорганоборосилоксаны, получение методом гетерофункциональной конденсации, № 3, 303
- Полисахариды, катализаторы гидрирования, № 3, 392
- Полизифиры дигликолевой кислоты, № 7, 866
- изомерных дифенилдикарбоновых кислот, № 6, 737
- — фталевых кислот, № 6, 730
- β -(*p*-нитрофенил)глутаровой кислоты, № 6, 746
- *p*-фенилденуксусной кислоты, № 8, 1000
- стереоизомерия, № 5, 611
- Полизифиры сульфонилдивалериановой кислоты, № 7, 863
- транс-гексагидротерефталевой кислоты, № 8, 1000
- цис-гексагидротерефталевой кислоты, № 8, 1000
- Полупроводники, механизм диссоциации двухатомной молекулы при адсорбции на поверхности полупроводника, № 2, 143
- механизм каталитического действия, № 8, 924
- о различных типах связи при химической адсорбции на полупроводниках, № 8, 916
- Потенциалы защитные металлов, № 3, 263
- «Предел сополимеризации» хлоропрена и сложных виниловых эфиров, № 9, 1072
- Природные сорбенты, исследование пористости методом вдавливания ртути, № 10, 1250
- — — капиллярной конденсации, № 10, 1250

- Проблемы в области цепных реакций, № 11, 1298
- d,l*-Пролин, получение из 1,4,1,5-тетрахлорпентана, № 4, 451
- Прологизирующее действие препарата поливинилпирролидона, № 11, 1404
- Пропан, кинетические характеристики реакции окисления кислородом с добавками хлора, № 1, 18
- Пропен, алкилирование бензола, № 6, 697
- Пространственный фактор в реакциях электрофильного замещения ароматических углеводородов, № 10, 1229
- Пятихлористый фосфор, взаимодействие с бромтропилиденом, № 6, 760
- Радикальная полимеризация простых виниловых эфиров β -декалола, № 3, 387
- — — β -нафтола, № 3, 387
- — — циклогексанола, № 3, 387
- Радиоуглерод C^{14} , применение при исследовании дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей, № 2, 157
- Радиохимическое исследование реакций глубокого расщепления, № 4, 408
- Реакции глубокого расщепления, радиохимическое исследование, № 4, 408
- обменные тетраацетилацетоната циркония, № 1, 43
- свободных радикалов в растворах, № 4, 494
- солей тропилия, № 12, 1502
- цепные, новые проблемы, № 11, 1298
- электрофильного замещения ароматических углеводородов, пространственный фактор, № 7, 840
- Реакция азоксисочетания, № 10, 1260
- Михаеля, влияние растворителей на способность карбонильных соединений к реакции Михаеля, № 3, 325
- теломеризации, № 11, 1333
- хлорметилирования, направленность реакции, № 1, 100
- Рентгеновское излучение, действие на полиамиды, № 11, 1408
- Ртуть, взаимодействие ацетата ртути с эфирами ксантогеновых кислот, № 2, 187
- присоединение солей ртути к простым и сложным виниловым эфирам, № 8, 942
- α -стерильные соединения, № 10, 1258
- Рубидий, смешанные ферроцианиды индия, № 9, 1013
- C^{14} , применение при исследовании дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей, № 2, 157
- Саркомицин, синтез рацемата, № 8, 1007
- Свободные радикалы, образованные при фотолизе солей металлов переменной валентности, инициирование окисления 2,7-диметилотоктана, № 7, 782
- Селенофен, о магнийорганическом соединении, № 11, 1389
- Силаны, взаимодействие с простыми виниловыми эфирами, № 9, 1132
- коррозия щелочными растворами, № 10, 1151
- Синтез алкилбордихлоридов, № 9, 1080
- алкилгидридсиланов, № 3, 310
- алкилнафталинов, № 8, 949
- Синтез 1-алкилнафталинов, № 9, 1105
- алкилхлорсиланов, № 7, 806
- аминоалкилфосфиновых кислот, № 11, 1357
- арилпиразолов, № 10, 1181
- бис-(триметилсилил)пропиленов, № 9, 1091
- бутилового спирта, содержащего C^{14} , № 11, 1404
- винилгидридсиланов, № 3, 310
- *N*-винилимидов нафталевой кислоты, № 10, 1235
- — фталевой кислоты, № 10, 1235
- — янтарной кислоты, № 10, 1235
- виниллактамов, № 12, 1457
- виниловых эфиров этаноламинов, № 1, 75
- 1 — *n*-гексаметилвинилэтилсиланов, № 8, 956
- гетзамещенных цикланов, № 5, 604
- диарилборных кислот, № 8, 989
- диметил- α -нафтилсиланола, № 3, 319
- β,β -дихлорвинилалкилдихлорсилана, № 11, 1393
- диэтиламинометильных производных замещенных пропаргиловых спиртов, № 10, 1265
- жидких (1 — *n*)-гексаметилполихлорфенилэтилсиланов, № 6, 684
- изопреноидных спиртов, № 10, 1267
- α -кето- β -метил-*n*. валериановой кислоты, № 12, 1486
- α -кетокислот, № 12, 1486
- кремнеорганических соединений, содержащих аминный азот, № 5, 577
- содержащих метакрильную группу, № 4, 459
- макроциклических соединений, № 10, 1262
- метил- α -динафтилсиланола, № 3, 319
- метилпирролидона, № 6, 762
- несимметричных бортриариллов, № 7, 812
- нитрилов с применением ацетонциангидрина, № 8, 976
- новых оксикаланов, № 9, 1141
- *p*-трет.бутилфенилметакрилата, № 7, 826
- полиариленакилов, № 12, 1478
- производных боразола, № 9, 1125
- рацемата саркомина, № 8, 1007
- смешанных диацетиленовых кремнеорганических гликолей, № 8, 991
- — мышьяковоорганических соединений типа $ArAr'AsX$ и $ArAr'Ar''As$, № 8, 929
- эфиромидов дитиофосфорной кислоты, № 9, 1059
- — монотиофосфорной кислоты, № 9, 1059
- соединений класса $ArTlX_2$, № 10, 1193
- содержащих у атома кремния водород и неопредельный радикал, № 3, 383
- стероидных соединений и родственных им веществ, № 2, 207
- тетракис-[триалкил (арил) силокси] титанов в присутствии третичных аминов, № 11, 1395
- транс-син-дис-декалин-1,2-дикарбоновых кислот, № 4, 471
- третичных трехатомных γ -кремнедержащих спиртов ацетиленового ряда, № 9, 1139

- α -тринафтилсилола, № 3, 319
- трифенилметилсилоксанов, № 11, 1395
- трифенилэтилсилоксанов, № 11, 1395
- фенилгидридсилола, № 3, 310
- β -хлорвинилалкилдихлорсилола, № 11, 1393
- 2-циклобутилбутана, № 6, 692
- 3-циклобутилпентана, № 6, 692
- этил- α -динафтилсилола, № 3, 319
- Система $MnO - Al_2O_3 - SiO_2$ изучение глиноземистой области, № 5, 525
- с концентрированной перекисью водорода, № 1, 3; № 2, 139
- тройная $Zn(OH)_2 - H_2O_2 - H_2O$, № 1, 3
- $FeO - Al_2O_3 - SiO_2$, изучение глиноземистой области, № 5, 525
- Системы двойные, формы кривых, ликвидуса, № 8, 887
- эвтектического типа с недиссоциирующими компонентами, № 8, 887
- Скелетный никелевый катализатор, исследование связи между активностью и тонкой кристаллической структурой, № 5, 546
- Сополимеризация винилтрет.бутилового и метилового эфира метакриловой кислоты, № 1, 70
- дивинила с винилалкиловыми эфирами, влияние четыреххлористого углерода, № 3, 366
- дивинила с винилформиаом, № 12, 1465
- двуэтиленовых углеводородов с винилалкиловыми эфирами, № 3, 366; № 4, 430
- низкотемпературная дивинила с винилалкиловыми эфирами в эмульсии, № 4, 490
- простых виниловых эфиров β -декалола, № 3, 387
- — — β -нафтола, № 3, 387
- — — циклогексанола, № 3, 387
- хлоропрена и сложных виниловых эфиров, № 8, 980
- Спектры комбинационного рассеяния германийорганических соединений, № 1, 124
- кремнеорганических соединений, № 1, 124
- нафтонов, № 1, 37
- — оловоорганических соединений, № 1, 124
- Спирт бутиловый, содержащий C^{14} , синтез, № 11, 1404
- Спирты, влияние строения молекул на кинетику дегидрогенизации, № 7, 787; 795; № 8, 909
- изопреноидные, полный синтез, № 10, 1267
- Сплавы кремния с медью и никелем, сравнительная эффективность в прямом синтезе винилхлорсиланов, № 12, 1493
- Стандартизация лабораторной посуды, совещание, № 2, 241
- Стекла аппаратурные, разрушение растворами едкого натра и соды, № 10, 1151
- Стереои́зомерия в полиамидах, № 5, 611
- в полиэфирах, № 5, 611
- Стереохимия диеновой конденсации циклопентадиена с пиктраконовым ангидридом, № 1, 91
- циклических соединений, № 1, 91; № 3, 331, № 4, 471
- Стероидные аналоги, не содержащие кольца В, № 2, 207
- Стероидные соединения, синтез, № 2, 207
- α -Стирильные соединения лития, № 10, 1258
- — ртути, № 10, 1258
- — таллия, № 10, 1258
- Строение молекулы целлюлозы и ее распад, № 3, 358
- Сульфовольфрамат аммония, влияние термической обработки на состав и адсорбционные свойства, № 10, 1158
- Сульфонилдидивалерьяновая кислота, полиэфиры, № 7, 863
- Сцинтилляционная эффективность 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]-бензола, № 6, 758
- — в пластических массах 2,5-дифенилоксазола, № 3, 385
- Таллий, взаимодействие солей трехвалентного таллия с диарилртутью, № 10, 1193
- α -стирильные соединения, № 10, 1258
- Таллирование (прямое замещение водорода в органических соединениях на таллий), № 10, 1186
- дибензофурана, № 11, 1391
- Таутомерное keto-дис-транс-энольное равновесие в растворах, метод количественного исследования, № 6, 755
- Теломеризация и химические превращения термозимов, № 11, 1336
- пропилена с метилформиаом, № 12, 1488
- этилена с метилформиаом, № 12, 1488
- Теломеры, химические превращения, № 11, 1336
- Теория ионных реакций, № 12, 1429
- Теплота адсорбции простых молекул на графите, № 2, 230
- Термические превращения тетрахлорэтилена под давлением, № 4, 510
- Термический распад триметилцеллюлозы в вакууме, № 4, 521
- Термогальваническая коррозия, № 1, 29
- Тетраэтилгидроксиацетат циркония, обменные реакции, № 1, 43
- 1,1,1,5-Тетрахлорпентан, получение *d,l*-орнитина, № 4, 451
- 1,1,1,3-Тетрахлорпропан, взаимодействие с ароматическими аминами, № 4, 466
- Тетрахлорэтилен, термические превращения под давлением, № 4, 510
- Технология удобрений, № 6, 661; № 7, 767
- Тиовиниловые эфиры, свободно-радикальная совместная полимеризация с непредельными соединениями, № 5, 650
- Тиофен, действие никеля Ренея на простые эфиры ряда тиофена, № 2, 217
- получение алициклических соединений из производных тиофена, № 10, 1262
- Толуол, превращение в присутствии никель-глиноземного катализатора под давлением водорода в проточной системе, № 3, 353
- Транс-син-дис-декалин-1,2-дикарбоновая кислота, синтез, № 4, 471
- Трехвалентное железо, отделение от него некоторых катионов на оксидцеллюлозах, № 4, 518

- Триалкилсиланы, диспропорционирование, № 11, 1396
- Триалкилфосфиты, реакции с трихлор-ацетилхлоридом, № 1, 48
- с фосгеном, № 1, 48
- с хлорацетилхлоридом, № 1, 48
- Триалкилфторсиланы, № 4, 517
- Трибутилбор, катализатор полимеризации ненасыщенных соединений, № 5, 652
- полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора, № 2, 236
- Триметилцеллюлоза, термический распад в вакууме, № 4, 521
- Трифенилметилсилоксаны, синтез, № 11, 1368
- Трифенилэтилсилоксаны, синтез, № 11, 1368
- Трихлорацетилхлорид, реакции с триалкилфосфитами, № 1, 48
- 1,1,5-Трихлорнентен-1, действие азотной кислоты, № 9, 1064
- 1,1,1-Трихлорпропен, взаимодействие с ароматическими аминами, № 4, 466
- Тройная система $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, № 9, 1032
- — $\text{Zn}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$, 1, 3
- Тройные алюмосиликатные системы, № 5, 525; № 9, 1032
- системы, явление буферности поверхностного натяжения, № 10, 1252
- Тропилий, новые реакции солей, № 12, 1502
- Углеводороды, оптический метод исследования, № 1, 37
- состава C_5 и C_6 , определение йодных чисел, № 1, 122
- Углеродные адсорбенты, адсорбционные свойства, № 6, 670
- Удельная поверхность катализаторов, определение в динамических условиях, № 1, 32
- Удобрения, поисковые исследования в области химии и технологии, № 6, 661; № 7, 767
- Ультрафиолетовая спектроскопия, определение чистоты α - и β -н. бутилнафталинов, № 5, 648
- Фениларсинистая кислота, взаимодействие хлорангидридов с триэтилантимонитом, № 5, 585
- — — с триэтилфосфитом, № 5, 585
- В-Фенилбозолы, № 9, 1123
- Фенилгидразоны, полярграфическое изучение превращений в метаноле, № 9, 1037
- Фенилгидридсиланы, синтез и свойства, № 3, 310
- Физико-химическая механика, итоги развития, № 11, 1284
- Физическая химия, роль трудов Баха в развитии советской физической химии, № 7, 776
- Фосген, реакции с триалкилфосфитами, № 1, 48
- Фосфор пятихлористый, взаимодействие с бромтропилидом, № 6, 760
- Фосфонафетон, № 1, 54
- Фосфонуксусный эфир, № 1, 54
- Фофсор, β -хлорэтиловые эфиры некоторых кислот фосфора, № 2, 194
- Фосфорорганические полимеры, № 5, 631
- Фталевые кислоты, полиэфиры, № 6, 730
- Фторолефины, нитрование двуокисью азота, № 12, 1439
- β -Фторэтоксиланы, синтез и свойства, № 9, 1128
- Химическая наука и промышленность, к 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции, № 11, 1277
- переработка нефтяных углеводородов в полупродукты, № 10, 1272
- Химические свойства молекул и электронные заряды связей, № 5, 554
- Химия удобрений, поисковые исследования, № 6, 661; № 7, 767
- Хлорфениловые эфиры метакриловой кислоты, № 11, 1349
- Хлорфенилтрихлорсиланы, прочность кремнеуглеродной связи, № 8, 962
- Хлорфенилтридихлорсиланы, прочность кремнеуглеродной связи, № 8, 962
- β -Хлорэтиловые эфиры кислот фосфора, № 2, 194
- Хлоропрен, сополимеризация со сложными виниловыми эфирами, № 8, 980; № 9, 1072
- Хлорангидриды алкилмышьяковистых кислот, взаимодействие с триэтилантимонитом, № 5, 585
- — — с триэтилфосфитом, № 5, 585
- фениларсинистой кислоты взаимодействие с триэтилантимонитом, № 5, 585
- — — с триэтилфосфитом, № 5, 585
- Хлорацетилхлорид реакции с триалкилфосфитами, № 1, 48
- Хлорбензол, исследование парофазного гидролиза в присутствии фосфатного катализатора, № 11, 1328
- Хлорирование кремнеорганических соединений, некоторые закономерности, № 2, 199
- Хлористый метилен, поликонденсация с бензолом, № 3, 375
- — — с галлодипроизводными бензола, № 12, 1478
- Хлорметилирование, направленность реакции, № 1, 100
- Хроника, № 1, 126; № 2, 241; 244; 248; № 3, 393; № 5, 657; № 8, 1008; № 10, 1272; № 11, 1416
- Цезий, смешанные ферроцианиды индия № 9, 1013
- Целлюлоза, влияние добавки глюкозы на образование левоглюкозана при термическом распаде целлюлозы в вакууме, № 12, 1499
- превращения при повышенных температурах, № 3, 389; № 4, 519; № 12, 1499
- радикальный механизм термического распада, № 12, 1497
- растворение в четвертичных аммониевых основаниях, № 6, 750
- строение молекулы и распад, № 3, 358
- химические превращения при активированном окислении гипохлоритом, № 1, 120
- Ценные реакции, новые проблемы, № 11, 1298
- Цианэтилирование метилдихлорсилана, № 12, 1490

- этилдихлорсилана, № 12, 1490
- Цикланы гемзамещенные, каталитические превращения, № 5, 604
- Цикланы гемзамещенные, синтез, № 5, 604
- Циклические соединения, исследования в области стереохимии, № 1, 91
- 2-Циклобутилбутан, синтез, № 6, 692
- 3-Циклобутилпентан, № 6, 692
- Циклогептанон, действие аммиака, № 7, 859
- 1-Циклогексилденциклогексанон-2, исследование реакции гидродитического расщепления, № 4, 512
- Циклогептатриенкарбоновые изомерные кислоты, перегруппировка Курциуса, № 11, 1373
- Циклопентадиен, взаимодействие с простыми виниловыми эфирами, № 10, 1245
- гидрирование в бинарных смесях с непредельными углеводородами на Pd и Pt-чернях, № 5, 541
- Цинк, изучение свойств перекисных соединений цинка, № 2, 139
- Цирконий, обменные реакции, тетраацетилацетонаты циркония, № 1, 43
- Четвертичные аммониевые основания, растворение целлюлозы, № 6, 750
- Четыреххлористый углерод, взаимодействие с простыми виниловыми эфирами, № 2, 224
- влияние на сополимеризацию дивинила с винилалкиловыми эфирами, № 3, 366
- Электронные заряды связей в аллене, № 2, 235
- в бензоле, № 2, 235
- в этилене, № 2, 235
- и химические свойства молекул, № 5, 554
- Электрохимическая кинетика, № 12, 1429
- Энергия адсорбции связи n-алканов на графитированной саже, № 9, 1021
- адсорбционных сил, № 11, 1314
- — молекул на графите, № 2, 230
- диссоциации C_2H-N и C_2H_3-N , № 12, 1501
- связи никелевого катализатора с кислородом, № 9, 1129
- Этилбензол, превращения в присутствии никельглиноземного катализатора под давлением водорода в проточной системе, № 3, 353
- Этилдихлорсилан, цианэтилирование, № 12, 1490
- Этилен, электронные заряды связей, № 2, 235
- Этиленамиды диалкилфосфорных кислот, присоединение галоидов, № 9, 1053
- — галоидопроизводных углеводородов, № 9, 1053
- Этиленамин, фосфорорганические производные, № 9, 1053
- Этилденглицериновые эфиры тиофосфорной кислоты, № 3, 292
- — фосфористой кислоты, № 3, 292
- — фосфорной кислоты, № 3, 292
- Этиловый эфир глицина, влияние двуокиси углерода на состав продуктов поликонденсации, № 5, 563
- — кинетика поликонденсации, № 2, 174
- Этилфенилпропилперекись, гидрирование, № 4, 443
- Этилциклогексан, превращения в контакте с Pd-глиноземом в проточной системе при повышенных температуре и давлении водорода, № 5, 598
- Эфир винил-β-нафтиловый, некоторые свойства, № 3, 339
- винилтретичнобутиловый, сополимеризация с метиловым эфиром метакриловой кислоты, № 1, 70
- винилциклогексильный, свойства и превращения, № 3, 345
- метиловый метакриловой кислоты, сополимеризация с винилтретичнобутиловым эфиром, № 1, 70
- фосфонуксусный, № 1, 54
- этиловый глицина, влияние двуокиси углерода на состав продуктов поликонденсации, № 5, 563
- — кинетика поликонденсации, № 2, 174
- Эфирамиды дитиопирофосфорной кислоты, № 9, 1059
- монотиопирофосфорной кислоты, № 9, 1059
- Эфиры α-аминокислот, механизм поликонденсации, № 5, 642
- арилалкиламиноборных кислот, № 5, 646
- взаимодействие с трет. бутиллитием, № 7, 871
- виниловые, взаимодействие с четыреххлористым углеродом, № 2, 224
- винилалкиловые, низкотемпературная сополимеризация с дивинилом, № 4, 490
- виниловые этаноламинов, синтез, № 1, 75
- глицина, взаимодействие с двуокисью углерода, № 5, 640
- β-кетосфининовых кислот, № 1, 54; № 3, 284
- — ароматического ряда, № 3, 284
- — карбоциклического ряда, № 3, 284
- кремнеорганические, № 8, 968
- простые ряда тиофена, действие никеля Ренея, № 2, 217
- β-хлорэтиловые некоторых кислот фосфора, № 2, 194
- этиленгликольфосфористой кислоты, термографическое изучение реакции взаимодействия с галоидными алкилами, № 9, 1046
- этилденглицериновые тиофосфорной кислоты, № 3, 292
- — фосфористой кислоты, № 3, 292
- — фосфорной кислоты, № 3, 292
- этилфосфинистой кислоты и их некоторые превращения, № 2, 179

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- I. V. Tananajev. New Data on the Chemistry of some of the Rare Elements 1421

PHYSICAL CHEMISTRY

- A. N. Frumkin. On some Relationships between Electrochemical Kinetics and the Theory of Ionic Reactions 1429

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

- I. L. Knunianz and A. V. Fokin. Fluoro-olefines Nitration by Nitrogen Dioxide 1439
 M. F. Shostakovsky, D. A. Kotchkin and V. L. Vinogradov. Studies in the Field of Synthesis and Transformations of Vinyl Compounds of Silicon. 3 1452
 M. F. Shostakovsky, F. P. Sidelkovskaya and M. G. Selenskaya. Synthesis of Vinylactames and Certain of their Properties. 8. Studies in the Field of Lactones and Lactames 1457
 S. N. Ushakov and S. S. Ivanov. On Copolymerization of Divinyl with Vinylformate 1465
 Kh. M. Minachev, N. I. Shuikin, N. F. Kononov, I. L. Garanin and M. A. Ryashensteva. Study of Oxide-Metallic Catalysts of Gasoline Reforming. 2. Reforming of Narrow Gasoline Fractions of the Ilsk Petroleum and Petroleum of the Second Baku on Pt-Catalysts 1472
 G. S. Kolesnikov, V. V. Korshak and T. V. Smirnova. Synthesis of Polyarylenalkyls. I. Polycondensation of Methylenechloride with Halogen Derivatives of Benzene 1478

SHORT COMMUNICATIONS

- S. L. Kiperman, A. A. Balandin and I. R. Davydova. Effect of Fine Fragmentation Via Vibration Grinding on the Activation of Nickel Skeleton Catalyst 1482
 V. I. Lodochnikova, E. M. Panov and K. A. Kocheshkov. α -Naphthyl Derivatives of the ArPbX_3 Type. 1484
 Z. S. Kagan. Synthesis of α -Ketoacids by Azlactones of N-Acyl- α -amino- β -alkyl-(aryl)-acrylic Acid and New Synthesis of α -Keto- β -methyl-n-valeric Acid 1486
 G. I. Nikishin, V. D. Vorobiev and A. D. Petrov. Propylene and Ethylene Telomerization with Methyl Formate 1488
 A. D. Petrov and V. M. Vdovin. Cyanoethylation of Methyl and Ethyldichlorosilanes 1490
 A. D. Petrov and V. F. Mironov. Magnesium-Organic Synthesis of Vinyl Derivatives of Silicon, Germanium and Tin 1491
 M. F. Shostakovsky, E. M. Savitsky, D. A. Kotchkin and L. V. Musatova. Comparative Efficiency of Silicon Alloys with Copper and Nickel Used in Direct Synthesis of Vinylchlorosilanes 1493
 V. V. Korshak and V. A. Sergeev. Addition Products of Diazomethane to Unsaturated Compounds 1495
 A. M. Pakhomov. On Radical Mechanism of Thermal Decomposition 1497
 O. P. Golova, A. M. Pakhomov and E. A. Andrievskaja. Transformations of Cellulose at Elevated Temperatures. 6. Effect of Glucose Addition on the Formation of Levoglucosan Associated with Thermal Decomposition of Cellulose in Vacuum 1499

LETTERS TO THE EDITOR

- E. L. Frankevich and V. L. Talrose. Evaluation of $\text{C}_2\text{H}-\text{H}$ and $\text{C}_2\text{H}_3-\text{H}$ Dissociation Energies by the Ion Impact Method 1501
 M. E. Volpin, I. S. Akhrem and D. N. Kursanov. New Reactions of Tropylium Salts. 1501
 Contents for 1957 1503
 Author's Guide 1516
 Item's Guide 1521

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. Тапанаев. Новые данные о химии некоторых редких элементов	1424
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Фрумкин. О некоторых общих вопросах электрохимической кинетики и теории ионных реакций	1429
--	------

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. Кнулянци и А. В. Фокин. Нитрование фторолефинов двуокисью азота	1439
М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин и В. Л. Виноградов. Исследования в области синтеза и превращений виниловых соединений кремния. Сообщение 3. Получение винилалкилхлорсиланов взаимодействием ацетиленов с водородсодержащими хлорсиланами и исследование их некоторых свойств	1452
М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 9. Синтез виниллактамов и их некоторые свойства	1457
С. Н. Упаков и С. С. Иванов. О сополимеризации дивинила с винилформиадом	1465
Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Н. Ф. Кононов, И. Л. Гаранин и М. А. Ряшенцева. Исследование окисно-металлических катализаторов реформинга бензинов. Сообщение 2. Реформирование узких бензиновых фракций Ильских нефтей и нефтей Второго Баку на платиновых катализаторах	1472
Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова. Синтез полиариленаалкилов. Сообщение 1. Поликонденсация хлористого метилена с галоидопроизводными бензола	1478

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. Л. Киперман, А. А. Баладин и И. Р. Давыдова. О влиянии на активность скелетного никелевого катализатора тонкого измельчения путем вибрационного помола	1482
В. И. Лодочникова, Е. М. Панов и К. А. Кочешков. α -Нафтильные производные класса ArRbX_3	1484
З. С. Каган. Синтез α -кетокислот через азлактоны N-алкил- α -амино- β -алкил (арил)акриловой кислоты и новый синтез α -кето- β -метил- γ -валериановой кислоты	1486
Г. И. Никишин, В. Д. Воробьев и А. Д. Петров. Теломеризация пропилена и этилена с метилформиадом	1488
А. Д. Петров и В. М. Вдовин. Цианэтилирование метил- и этилди-хлорсиланов	1490
А. Д. Петров и В. Ф. Миropов. Магнийорганический синтез винилпроизводных кремния, германия и олова	1491
М. Ф. Шостаковский, Е. М. Савицкий, Д. А. Кочкин и Л. В. Мусатова. Сравнительной эффективности сплавов кремния с медью и никелем, применяемых в прямом синтезе винилхлорсиланов	1493
В. В. Коршак и В. А. Сергеев. О продуктах присоединения диазометана к непредельным соединениям	1495
А. М. Пахомов. О радикальном механизме термического распада целлюлозы и образования левоглюкозана	1497
О. П. Голова, А. М. Пахомов и Е. А. Андреевская. Превращение целлюлозы при повышенных температурах. Сообщение 6. Влияние добавки глюкозы на образование левоглюкозана при термораспаде целлюлозы в вакууме	1499

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе. Оценка энергий диссоциации $\text{C}_2\text{H}-\text{H}$ и $\text{C}_2\text{H}_2-\text{H}$ методом ионного удара	1501
М. Е. Вольцин, И. С. Ахрем и Д. Н. Курсанов. Новые реакции солей тропилина	1501
Содержание за 1957 год	1503
Авторский указатель	1516
Предметный указатель	1521

12/2976